



## Passive Equilibrium Sampling of Hydrophobic Organic Contaminants in Sediment

Jahnke, Annika; Mäenpää Joensuu, Kimmo; Witt, Gesine; Schäfer, Sabine; Mayer, Philipp

*Published in:*  
SETAC German Language Brange Annual Meeting

*Publication date:*  
2014

*Document Version*  
Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link back to DTU Orbit](#)

*Citation (APA):*  
Jahnke, A., Mäenpää Joensuu, K., Witt, G., Schäfer, S., & Mayer, P. (2014). Passive Equilibrium Sampling of Hydrophobic Organic Contaminants in Sediment. In *SETAC German Language Brange Annual Meeting: Abstract book* (pp. 164). [P35]

---

### General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

# Vorträge



Plenarvorträge



## ABSTRACTS - PLENARVORTRÄGE

---

### **Prof. Dr. Thomas Scholten**

ist Professor für Physische Geographie und Bodenkunde an der Eberhard Karls Universität Tübingen. Seine Forschungsschwerpunkte liegen in den Bodenwissenschaften, Umweltwissenschaften, Geomorphologie, Geoökologie und Bodenerosion. Seine Forschung führt ihn u. a. nach Afrika und Asien, wo er zahlreiche Projekte, die überwiegend DFG-, EU- und BMBF-gefördert sind, bearbeitet. Aus seiner Forschung gingen mittlerweile sieben Monographien und über 80 Publikationen in peer-reviewed Journals hervor. Seit 2004 ist er council member der European Society for Soil Conservation (ESSC). 2012 wurde er zum Präsidenten der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft (DBG) gewählt.

---

---

### **Prof. Dr. Janusz Pawliszyn**

ist Professor für Analytische Chemie an der University of Waterloo, Kanada. 1989 entwickelte Pawliszyn die Festphasenmikroextraktion (SPME, solid-phase microextraction) als lösungsmittelfreie Methode zur Extraktion und Analytanreicherung, die er seither stetig weiterentwickelt. Gegenstand seiner aktuellen Forschung ist unter anderem die Entwicklung und Anwendung integrierter und hochautomatisierter Verfahren zur Trennung und Bestimmung von Analyten aus komplexen Matrices. Wichtige Ziele sind neben dem Verzicht auf Lösungsmittel die Entwicklung und Anwendung von Verfahren für on-site Analytik und Monitoring. Hierbei wird die Eignung verschiedener Techniken als Alternative zur Lösungsmittel-Extraktion getestet. Dazu gehören beschichtete Fasern, gepackte Nadeln, Membranen und überkritische Fluide ebenso wie Imaging-Verfahren für die Protein- und Peptid-Analytik. Er ist Autor von über 450 wissenschaftlichen Publikationen, Büchern, sowie Editor und Board Member mehrerer Journals sowie Träger zahlreicher Auszeichnungen im Bereich Analytische Chemie.

---

---

### **Dr. Thorsten Stahl**

ist seit 2006 Laborleiter beim Landesbetrieb Hessisches Landeslabor (LHL) in Wiesbaden für den Bereich „Untersuchung organischer Kontaminanten in Umweltmatrices und Lebensmitteln“ und war zuvor drei Jahre Laborleiter der Chemischen Analytik und stellvertretender Institutsleiter am Institut für Innenraum- und Umwelttoxikologie an der Universität Gießen. Seine Arbeitsschwerpunkte liegen in organischer Analytik, anorganischer Analytik, Elementanalytik sowie analytischer Qualitätssicherung.

---

---

### **Prof. Dr. Christoph Schäfers**

ist Ökotoxikologe mit populationsökologischem Hintergrund. Er leitet das Teilinstitut Angewandte Ökologie des Fraunhofer-Instituts für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie in Schmallenberg mit zurzeit 140 MitarbeiterInnen und ist außerplanmäßiger Professor für Ökosystemtoxikologie an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster.

### **Boden und Umwelt – Die Bedeutung der Bodenwissenschaften in der Umweltforschung**

*Thomas Scholten, Physische Geographie und Bodenkunde, Universität Tübingen*

Boden ist gleichrangig neben Wasser und Luft eine unserer zentralen Lebensgrundlagen. Als Grenzfläche unseres Planeten zur Atmosphäre, bildet er die Haut der Erde. Im Boden wechselwirken permanent alle drei Phasen fest, flüssig und gasförmig. Über die drei Raumdimensionen hinaus wirken biologische, chemische und physikalische Transformationsprozesse im Rahmen der Verwitterung und Bodenbildung über die Zeit. Diese natürliche 4-Dimensionalität in situ wird durch Materialverlagerung, z.B. durch Gravitation entlang von Höhengradienten, durch Wind und Gletschereis und in zunehmendem Maße durch menschliche Tätigkeiten überprägt und bildet ein weiteres zentrales Charakteristikum von Böden. Entsprechend werden die Böden heute als hochkomplexe und hochdynamische Mehrphasensysteme einerseits disziplinär eigenständig in der Bodenwissenschaft erforscht und sind gleichzeitig Querschnittsthema mit vielen angrenzenden Fachgebieten insbesondere im Bereich der Umweltforschung. Dabei ist die nachhaltige Nutzung der Georessource Boden sowohl als Wirtschaftsfaktor als auch als Ökosystemdienstleister längst nicht mehr nur für einschlägige Expertenkreise interessant. Es wird auf breiter Basis in der Öffentlichkeit diskutiert und steht u.a. im Zentrum der Deutschen Umweltpolitik. So geht heute der überwiegende Teil der Deutschen Bevölkerung davon aus, dass Risiken von Naturkatastrophen wie Hochwasser (76%) und verunreinigte bzw. belastete Nahrungsmittel (57%) zukünftig zunehmen werden (Deutsche Telekom, Sicherheitsreport 2013). In beiden Bereichen spielen Böden eine große Rolle und wir sind einem verantwortungsvollen Umgang mit der Ressource Boden im Sinne eines umfassenden Bodenschutzes und des Erhalts wichtiger Bodenfunktionen verpflichtet. Hierzu zählen in jüngster Zeit explizit ökotoxikologische Fragestellungen. Angesichts einer für menschliche Zeiträume äußerst geringen Bodenneubildungsrate sind Böden eine endliche, nicht erneuerbare Ressource. Die Kontamination von Böden z.B. durch die Applikation von Pflanzenschutzmitteln oder durch Medikamentenreste und deren Metabolite sowie die davon ausgehenden Effekte und Wirkungen im Boden sind bisher nur wenig erforscht. Wie verhält sich das Edaphon bei hohen Schwermetallkonzentrationen? Welche Veränderung erfahren mikrobiologische Prozesse in Anwesenheit von Pflanzenschutzmitteln? Welche Dosis-Wirkungs-Beziehungen gelten für das Bodenleben? Im Zentrum des Vortrages steht die Darstellung des Bodens als hochkomplexes und hochdynamisches System und die damit verbundenen Besonderheiten und Herausforderungen im Rahmen einer modernen Umweltforschung. Dabei sollen insbesondere Bezüge zur terrestrischen Ökotoxikologie aufgezeigt werden.

**Montag, 08.09.2014, 09:15 Uhr Wilhelm-Hanle-Hörsaal**

### **Solventless sampling/sample preparation technologies in on-site environmental investigations**

*Janusz Pawliszyn, Department Of Chemistry, University of Waterloo*

The talk will focus on applications of solvent-free technologies under development in my laboratory, Solid Phase Microextraction (SPME) and Needle Trap Device (NTD). In particular simultaneous deployment of these sampling/sample preparation tools will be highlighted. Combining SPME and NTD extraction allows for the differentiation of free and particulate bound compounds in a gaseous sample matrix. Samples may contain both solid and liquid aerosols in addition to freely dissolved analytes. Where analytes of interest preferentially bind to the aerosols, the free concentration may be significantly lower than expected. The NTDs trap both gaseous chemical compounds as well as particulate matter present in the sample. SPME samples only the freely dissolved analytes. Thus SPME and NTD together can differentiate these and provide a more complete characterization of aerosol samples. Deployment together of two green sampling/sample preparation technologies, SPME and NTD has demonstrated several important advantages for comprehensive gaseous sample analysis such as simplicity, sensitivity, and robustness under both laboratory and on-site field sampling conditions.

To increase sensitivity of the SPME measurement the polydimethylsiloxane (PDMS) thin-film as well as DVB or carboxen particle loaded membranes were used as the extraction phase. This technique is based on a similar principle as the SPME fibre technique with additional advantage of higher surface to volume ratio facilitating much higher extraction rates and higher sensitivities because of high volume of the extraction phase. More specifically, the development of the thin film sampler involved cutting a section of PDMS thin-film into a specific size and shape, and mounting it onto a stainless steel wire (the handle). This technique was used as rapid spot or TWA sampling of environmental samples. For rapid water sampling, an electric drill was used to rotate the thin-film to get higher sampling rate. Passive water sampling can be calibrated through the desorption of a preloaded standard and the variety of the environment, such as turbulence and temperature, can be compensated. It was also found that the extraction rates of *Oligochaetes* (black worms, *Lumbriculus variegatus*) and PDMS thin-film were identical for polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) compounds in water, which indicated that thin-film samplers could mimic the behavior of black worms for passive TWA monitoring.

**Montag, 08.09.2014, 10:15 Uhr Wilhelm-Hanle-Hörsaal**

### **Datengewinnung für die ausführliche Risikobewertung von Stoffen: Integrativ, wirklichkeitsnah, bewertungssicher...**

*Christoph Schäfers, Fraunhofer IME-AE, Schmallenberg*

Ökotoxikologie umfasst Forschung und regulatorische Anwendungen mit unterschiedlichen, zum Teil widersprüchlichen Zielen, Themen und Ansätzen. Ihr übergeordnetes Ziel kann definiert werden als Identifikation und / oder Bewertung ökologischer Auswirkungen von Stoffen mit dem Anspruch der Minimierung von Unsicherheiten bezüglich Ursachen und Risiken. Im Rahmen der Umweltqualitätsbewertung werden Abweichungen von entsprechenden Referenzzuständen biologischer Qualität über Monitoringverfahren erfasst. Die Ursache dieser Abweichung ist häufig komplex, weil sie verschiedene Einflussfaktoren integriert. Die Zuordnung zu konkreten Faktoren ist mit Unsicherheiten behaftet, die mittels wirksspezifischer Biomarker, der Abundanz entsprechender Indikatororganismen oder Ergebnissen aus ökotoxikologischen Tests an Umweltproben reduziert werden können. Im Rahmen der regulatorischen Stoffbewertung wird vorausschauend das Risiko einer Freisetzung in die Umwelt abgeschätzt. Diese soll nach dem Vorsorgeprinzip umweltsicher, aber gleichzeitig den Verbraucherbedürfnissen und der realen Umweltsituation angemessen sein. Da weder alle potenziell betroffenen Arten, noch alle Umweltsituationen vorsorglich geprüft werden können, muss in beiderlei Hinsicht ein realistischer worst case gewählt werden. Ob die Testsituation einen solchen repräsentiert, kann nur anhand geeigneter Daten beurteilt werden. Die verbleibende Unsicherheit wird über Sicherheitsfaktoren abgebildet, die den Abstand zwischen Toxizitätsschwelle und vorhergesagter Konzentration in der Umwelt sicherstellen. Ziel der Datengewinnung für die ausführliche Risikobewertung von Stoffen ist die Feststellung der Schwellenkonzentration populationsrelevanter Wirkungen unter realistischen worst case-Bedingungen und die gleichzeitige Reduzierung der Unsicherheit bezüglich empfindlicher Arten, Lebensstadien und Lebensleistungen, sowie besonders wirkungsrelevanter Umweltsituationen. Dadurch wird der notwendige Sicherheitsfaktor reduziert und eine höhere Konzentration in der Umwelt vertretbar. Der Vortrag beleuchtet die Notwendigkeit der Einbeziehung verschiedener Wissensbereiche, reißt aktuelle offene Fragen der Stoffregulation an und gibt einen Überblick über die am heutigen Tag in Neu-Ulrichstein vorgestellten Verfahren zur Datengewinnung für die ausführliche Risikobewertung.

**Dienstag, 09.09.2014, 09:40 Uhr FNU**

### **Perfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS): Untersuchungen zu Eintragspfaden in Nahrungsketten und in Lebensmittel**

*Torsten Stahl<sup>1</sup>, S. Falk, S. Georgii, H. Brunn*

*<sup>1</sup>Landesbetrieb Hessisches Landeslabor, Wiesbaden*

PFAS sind ausschließlich anthropogenen Ursprungs und werden seit mehr als 60 Jahren in verschiedensten Industriebereichen und zahlreichen Haushaltsprodukten wegen ihrer oberflächenaktiven, temperaturbeständigen, sowie schmutz- und wasserabweisenden Eigenschaften verwendet. Einige Vertreter dieser Substanzklasse zählen zu den ubiquitär vorkommenden persistenten Kontaminanten. PFAS sind chemisch sehr stabil und biologisch kaum abbaubar, besitzen teilweise Bioakkumulations- und Biomagnifikationspotential und sind bis zu einer Kettenlänge von acht Kohlenstoffatomen vergleichsweise gut wasserlöslich.

Nach dem derzeitigen Kenntnisstand resultiert die humane innere PFAS-Belastung im Wesentlichen aus der Aufnahme von Lebensmitteln inklusive Getränken. Die hauptsächlichen Eintragspfade in die Nahrungsketten wurden bislang jedoch nur unzureichend und mit jeweils meist geringen Stichprobenzahlen untersucht.

Daher stand im Zentrum der hier vorgestellten Untersuchungen, die Eintragspfade von PFAS unter besonderer Berücksichtigung ihrer Kettenlängen und der funktionellen Gruppen in die aquatischen und terrestrischen Nahrungsketten zu betrachten.

Dazu wurde der Eintrag von PFAS in wässrige Matrices, welche der Getränkeherstellung dienen und gleichzeitig Lebensgrundlage für aquatische Organismen sind, untersucht („aquatische Nahrungsketten“). Darüber hinaus wurden die terrestrischen Eintragspfade und hier die Aufnahme von PFAS durch Pflanzen aus Böden bzw. Wasser betrachtet. Ferner wurden zwei Säugetierspezies mit unterschiedlicher Ernährungsweise als mögliche Bioindikatoren für die PFAS-Belastung der Umwelt identifiziert.

Es konnte erstmals experimentell belegt werden, dass kurzkettige PFAS ( $\leq 7$  C-Atome) den Boden nach Niederschlagsereignissen sehr schnell passieren können und auf diese Weise in das Grundwasser gelangen. Des Weiteren konnte gezeigt und mit Hilfe statistischer Verfahren abgesichert werden, dass langkettige PFAS von den Wurzeln der hier untersuchten Pflanzen sehr effizient aufgenommen, jedoch nur in geringem Umfang in die vegetativen Organe der Pflanzen verlagert werden. In der Wurzel waren hohe Konzentrationen langkettiger PFAS nachweisbar, dahingegen wurden hohe Konzentrationen kurzkettiger PFAS in den vegetativen Organen der Pflanzen gefunden.

Demnach kann davon ausgegangen werden, dass der Verzehr dieser Pflanzen als Nahrungsmittel oder die Verwendung dieser Pflanzen als Futtermittel für Tiere, die der menschlichen Ernährung dienen, maßgeblich zur humanen inneren PFAS-Exposition beitragen können.

Anhand der Untersuchungen an Reh- und Wildschweinlebern mit jeweils einer vergleichsweise großen Stichprobenzahl konnte gezeigt werden, dass die Ernährungsweise - herbivor versus omnivor - einen erheblichen Einfluss auf die innere PFAS-Gesamtbelastung von Säugetieren haben kann. Diese postulierte Vermutung konnte durch die hier durchgeführten Untersuchungen und die in der vorliegenden Arbeit angewendeten statistischen Verfahren manifestiert werden.

# Vorträge



Preisträger





### **Endokrine Disruptoren in Trinkwasser: Effekte von anthropogenen Spurenschadstoffen auf die Hormonproduktion und Steroidgenexpression in H295R Zellen**

R. Redelstein<sup>1</sup>, J. Kuckelkorn<sup>1</sup>, S. Maletz<sup>1</sup>, T. Grummt<sup>2</sup>, A. Eckhardt<sup>2</sup>, T.B. Seiler<sup>1</sup>, H. Hollert<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institut für Umweltforschung, RWTH Aachen

<sup>2</sup> Projekt Koordination: Umweltbundesamt, Bad Elster

Anthropogene Aktivitäten führen zu einer Belastung von Gewässern mit zahlreichen Schadstoffen. Diese können ein Risiko für die menschliche Gesundheit darstellen, wenn sie in Wasserressourcen gelangen, welche für die Trinkwasserproduktion verwendet werden. Die vorliegende Studie ist Teil des Verbundprojekts "Tox-Box - Gefährdungsbasiertes Risikomanagement für anthropogene Spurenstoffe zur Sicherung der Trinkwasserversorgung", dessen Ziel es ist, eine harmonisierte Teststrategie für die Bewertung der Toxizität von Trinkwasser zu erarbeiten.

Innerhalb dieses Projektes war es das Ziel der vorliegenden Studie, die endokrine Aktivität verschiedener trinkwasserrelevanter Spurenschadstoffe durch die Untersuchung von Effekten auf die Produktion der Steroidhormone 17 $\beta$ -Estradiol (E2) und Testosteron (T) in der menschlichen Nebennierenrindenkarzinom-Zelllinie H295R zu identifizieren. Außerdem wurden Effekte auf die Expression der für die Steroidgenese essentiellen Gene CYP11A, CYP17A, CYP19A und 3 $\beta$ HSD2 mittels quantitativer real-time PCR (qPCR) bestimmt.

Die stärkste Induktion der E2 Produktion (18-fach) wurde durch das Herbizid Atrazin verursacht, während das in marinen Antifouling-Anstrichen verwendete Tributylzinnoxid (TBTO) die Produktion von E2 (0.29-fach) und T (0.68-fach) inhibierte und mit einer Wirkung im ng/l-Bereich die potenteste Testsubstanz war. 2,4-Dichlorphenol, ein Metabolit von Pflanzenschutzmitteln, und das Verbrennungsprodukt Benzo[a]pyren erhöhten die E2-Produktion um das 2,5- bzw. das 1,6-Fache. Perfluoroktansäure, das Flammschutzmittel Tris(1-chloro-2-propyl)phosphat, das Antibiotikum Sulfamethoxazol, das entzündungshemmende Mittel Diclofenac und das Röntgenkontrastmittel Diatrizoesäure führten zu keiner Konzentrations-abhängigen Veränderung der E2 und T Produktion in H295R Zellen in den getesteten Konzentrationen. Die Untersuchungen mittels qPCR führten zu der Annahme, dass die Induktion/ Inhibition der E2 Produktion durch Atrazin und TBTO hauptsächlich durch eine Induktion/ Inhibition der Expression des Gens CYP19A verursacht wurde, das für eine Aromatase kodiert, welche die Transformation von T zu E2 katalysiert. Außerdem induzierte eine Belastung mit Atrazin die Expression von 3 $\beta$ HSD2, während TBTO die Expression von CYP11A inhibierte. Diclofenac verursachte keine Veränderungen in der Expression der untersuchten Gene. Zu einem Großteil stimmen diese Befunde mit Ergebnissen aus der Literatur überein, sodass der H295R Test als geeigneter *in vitro* Test für die Biotestbatterie des Projekts Tox-Box eingestuft werden kann.

Obwohl die in der vorliegenden Studie getesteten Konzentrationen um ein Vielfaches höher sind als tatsächlich in Trinkwasser detektierte Konzentrationen und ein Risiko für die menschliche Gesundheit daher gering erscheint, sollten Spurenschadstoffe in Trinkwasser genau überwacht werden. Insbesondere müssen potentielle Kombinationseffekte verschiedener Schadstoffe für die Etablierung von Richtlinien für die Trinkwasserbewertung in Betracht gezogen werden.

**Dienstag, 09.09.2014, 14:00 Uhr FNU**

### Assessing the risks of pesticides to soil communities using terrestrial model ecosystems

*Björn Scholz-Starke*

*Institut für Umweltforschung, RWTH Aachen*

Terrestrische Modellökosysteme (TME) können in der Umweltrisikobewertung für Bodenorganismen als geeignet angesehen werden, die Lücke zwischen Labortests und Feldstudien zu schließen. Die Beschreibung und Bewertung des Wissensstandes über TME als höherwertige Testverfahren in der Pestizidzulassung zeigt die zunehmende Relevanz dieser Methoden vor dem Hintergrund der novellierten Pflanzenschutz-Verordnung 1107/2009/EC. Die Effekte hoher Konzentrationen von Lindan auf die Lebensgemeinschaften von Boden-Mikroarthropoden wurden in einer TME-Studie zum „range-finding“ über den Zeitraum von einem Jahr verfolgt. Die offenen, intakten Bodenkerne (Durchmesser 300 mm, Höhe 400 mm) waren von der ursprünglichen Lebensgemeinschaft einer unbehandelten, etablierten Wiese besiedelt. Die Behandlung erfolgte durch Aufsprühen von zwei Applikationsraten (7.5 und 75 kg Lindan/ha) auf jeweils 10 TME. Zwanzig TME dienten als unbehandelte Kontrollen und um die natürliche Variabilität der Verteilung der Bodenorganismen zu analysieren. Die Ergebnisse zeigen, dass die TME diverse und typische Lebensgemeinschaften von bewirtschafteten Wiesenböden aufrechterhalten können. Die Modellschubstanz Lindan zeigte langanhaltende Effekte auf die Struktur der Boden-Lebensgemeinschaften. Im Gegensatz dazu konnten keine Effekte auf Regenwürmer, die Fraßaktivität und die pflanzliche Biomasse nachgewiesen werden. In weiteren TME-Experimenten mit Lindan wurden konzentrationsabhängige Effekte auf die Abundanzen und Strukturen der Lebensgemeinschaften von Collembolen, Oribatiden, Nematoden, Enchytraeen und Bodenpilzen sowie auf die Biomasse der Vegetation erfasst. Lindan wurde in fünf Behandlungsstufen (je 6 Replikate) von 0.032 bis 3.2 mg a.s./kg Trockengewicht Boden eingesetzt, zwölf TME dienten als Kontrollen. Die Lebensgemeinschaften der Hornmilben zeigten in einem Zeitraum bis drei Monate nach der Applikation der Testsubstanz, aber nicht über den gesamten Versuchszeitraum signifikante Effekte. Die Collembolenzönosen waren sowohl auf Ebene der Gesamt- und Populationsabundanz und der Struktur der Lebensgemeinschaften im Zeitraum von bis zu einem Jahr geschädigt. Neben den ökotoxikologischen Untersuchungsansätzen, sind die Verteilungsmuster von Collembolen auf der TME-Entnahmefläche mit geostatistischen Methoden beschrieben worden, um Empfehlungen zu optimierten Entnahmestrategien für TME-Bodenkerne ableiten zu können. Die Stabilität von TME über ein Jahr ist hinsichtlich der Kriterien „Systematische Tendenz zu Änderungen der Abundanz und der Diversität“ und „Ähnlichkeit der TME-Lebensgemeinschaften zur ursprünglichen Artzusammensetzung“ nachgewiesen worden. Durch den Vergleich der TME-Zönosen mit der Entnahmefläche und dem Arteninventar von Bodenarthropoden in Agrarlandschaften, wurde die Übertragbarkeit und Verallgemeinerbarkeit von TME-Studien untersucht. Die Ähnlichkeit zwischen Freiland und TME wurde auch über längere Zeiträume nicht von saisonalen Populations-Verschiebungen überlagert. Das Detektionsniveau für Effekte ist akzeptabel und beträgt als minimal detektierbare Differenz zwischen einer Behandlungsgruppe und einer Kontrollgruppe zwischen fünf Prozent für Nematoden und 50 Prozent für Collembolen und Enchytraeen).

**Dienstag, 09.09.2014, 14:00 Uhr FNU**

### How Redox Conditions and Irradiation Affect Sorption of PAHs by Dispersed Fullerenes (nC60)

Thorsten Hüffer<sup>1</sup>, Melanie Kah<sup>2</sup>, Thilo Hofmann<sup>2</sup>, Torsten C. Schmidt<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Instrumental Analytical Chemistry, University of Duisburg-Essen

<sup>2</sup> Department of Environmental Geosciences, University of Vienna

<sup>3</sup> Centre for Water and Environmental Research (ZWU), University of Duisburg-Essen

Research on carbon-based nanomaterials (CNM) has been increasing over the past decade due to their unique physicochemical properties. The question of their fate and impact on the environment has also become a major concern due to an expected rise in production of these materials in the future. Even though there is consensus that CNM will eventually reach the environment, their environmental behavior and impact on the fate of other pollutants remains controversial.

Surface properties, dispersion state, and sorption behavior of CNM will change after being released into the environment. To study these processes, five different scenarios were considered to probe the impact of changes in surface properties of dispersed fullerenes (nC60) on their sorption potential due to irradiation and presence of oxygen. Sorption isotherms of pyrene by nC60 were determined at environmentally relevant concentrations applying a passive sampling method. Isotherms of all dispersion scenarios were best fit with the Dubinin–Ashthakov model. Sorption was strongest for nC60 kept under anoxic condition. Both the presence of oxygen and irradiation significantly decreased the sorption capacity of nC60, while commercially available polyhydroxy fullerenes had the smallest sorption. In addition, competition for sorption sites was never observed in multiple sorbate experiments with four polycyclic aromatic hydrocarbons at small concentration. A strong relationship between sorption coefficients and hydrophobic properties of sorbates suggests that hydrophobic interactions are of major importance.

The results emphasize that aging of released fullerenes results in a reduced strength of interactions with nonpolar compounds and, thus, reduces the impact on the environmental transport of hydrophobic pollutants.

Hüffer T., M. Kah, T. Hofmann and T. C. Schmidt (2013). How redox conditions and irradiation affect sorption of PAHs by nC60, *Environmental Science & Technology* 47 (13): 6935–6942. DOI: 10.1021/es303620c

**Dienstag, 09.09.2014, 14:00 Uhr FNU**

# Vorträge



Bioverfügbarkeit und Bioakkumulation



## A1 - Einbeziehung der Bioverfügbarkeit bei der Bewertung kontaminierter Böden für den Vollzug

Tertytze Konstantin<sup>1</sup>, Schatten R.<sup>2</sup>, Vogel I.<sup>2</sup>, Kaiser D.<sup>2</sup>, Wagner R.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Freie Universität Berlin / Umweltbundesamt

<sup>2</sup>Freie Universität Berlin

konstantin.terytze@fu-berlin.de

Nach Anhang 1 der BBodSchV (1998) sollen in Detailuntersuchungen auch „die für die Wirkungspfade maßgeblichen Expositionsbedingungen, insbesondere die für die verschiedenen Wirkungspfade bedeutsamen mobilen oder mobilisierbaren Anteile der Schadstoffgehalte, geklärt werden.“ Die Beurteilung kontaminierter Flächen erfolgt dennoch meist schutzgut- und pfadbezogen auf der Grundlage der Untersuchung von Gesamtgehalten. Aufgrund der Bildung gebundener Rückstände (bound residues) sowie der Wechselwirkungen von Schadstoffen mit der Bodenmatrix, spiegeln die Gesamtgehalte von Schadstoffen das tatsächliche Risiko i.d.R. nicht ausreichend wider. Der Ansatz der Verfügbarkeit /Bioverfügbarkeit berücksichtigt die Wechselwirkungen im Kompartiment Boden sowie die vielfältigen Eigenschaften von Böden als Puffer-, Transformations- und Speichermedien, die für eine Bindung von Schadstoffen an die Bodenmatrix sorgen. Durch diese Mechanismen werden die für eine Wirkung in Organismen verfügbaren Gehalte verringert. Neben der Bodenmatrix und den Stoffeigenschaften wird die Interaktion zwischen Schadstoff und biologischem System auch in hohem Maße von der Biologie der exponierten Organismen sowie den klimatischen Bedingungen vor Ort beeinflusst.

Der Ansatz der (Bio-)Verfügbarkeit hilft die relevanten Umstände, insbesondere die konkreten Bedingungen unter denen die vorhandenen Schadstoffe freigesetzt werden können, und die hiervon ausgehenden tatsächlichen Risiken für die Schutzgüter Mensch, Tier und Pflanzen sowie Bodenorganismen im Rahmen der Einzelfallentscheidung effektiver einschätzen zu können.

Im Rahmen des BMBF-Forschungsvorhabens BioRefine wurden für die in der BBodSchV genannten Wirkungspfade Bestimmungs- und Bewertungsmethoden auf der Basis der Verfügbarkeit/Bioverfügbarkeit von organischen Schadstoffen erarbeitet und weiterentwickelt. Neben der konkreten Anwendung auf den Modellflächen erfolgte eine Verallgemeinerung der Erkenntnisse in Form einer Handlungsanleitung (Tertytze et al., 2011), die den Ansatz der Bioverfügbarkeit bei der Gefährdungsabschätzung fachlich nachvollziehbar darlegt und sich vorrangig an die zuständigen Bodenschutzbehörden, Sachverständige, Berater, Planungsbüros sowie an Sanierungspflichtige richtet. Eine anwendungsorientierte Herangehensweise für einen integrativen Ansatz der Resorptionsverfügbarkeit von ausgewählten anorganischen und organischen Schadstoffen im Altlastenmanagement ist Kaiser (2013) zu entnehmen. Die gegenwärtig in der Novellierung befindliche Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung sieht bereits vor, dass im Rahmen der Detailuntersuchung zukünftig die bedeutsamen resorptionsverfügbaren, mobilen und mobilisierbaren Schadstoffanteile ermittelt werden sollen.

### Quellen:

Tertytze, K., Wagner, R., Schatten, R., Vogel, I., Hund-Rinke, K., Kaiser, D. B. (2011): Handlungsanleitung – Untersuchung der Verfügbarkeit/Bioverfügbarkeit von organischen Schadstoffen zur Bewertung kontaminierter Flächen. Shaker Verlag, 2011.

Kaiser, D.B. (2013): Evaluierung vorhandener Verfahren und Daten zur Beurteilung der Resorptionsverfügbarkeit ausgewählter Schadstoffe. Dissertation, Fachbereich Geowissenschaften der Freien Universität Berlin.

Online verfügbar unter: [http://www.diss.fu-berlin.de/diss/receive/FUDISS\\_thesis\\_000000093969](http://www.diss.fu-berlin.de/diss/receive/FUDISS_thesis_000000093969)

**Montag, 08.09.2014, 11:00 Uhr Physik Hörsaal II**

### **A2 - Experiences with Bioavailability and Bound Residues in Environmental Fate Studies of Plant Protection Products**

*Irene Bramke*

*Syngenta, Product Safety, Jealott's Hill International Research Centre, Berkshire, UK  
irene.bramke@syngenta.com*

Plant protection products (PPPs) are subject to extensive study and data generation and undergo strict regulatory processes prior to approval for commercial use. The environmental fate, particularly the behavior in soil is a key factor deciding both the commercial viability as well as the registerability of a compound.

The bioavailability of a compound in soil is relevant to questions of compound efficacy and therefore chemical design as well environmental risk assessment. Existing regulatory study guidelines, however, focus on the comprehensive extraction of incurred residues rather than ascertaining the biological availability of the residue.

This confusion extends to the consideration of bound or non-extractable residues. While the extent of formation such residues is experimentally relatively straight-forward to quantify by combustion, this does not differentiate between the sequestration and irreversible binding of unaltered parent or metabolites and the assimilation of carbon and nitrogen into biomass (biogenic NER), nor does it provide any information on their biological availability.

This presentation will discuss the challenges of measuring and understanding bioavailability in the context of;

- uptake and transformation by (fungal or microbial) degraders in soil
- optimal efficacy on soil pests (e.g. soil-borne pathogenic fungi, corn rootworm)
- root uptake of seed treatments by emerging crop seedlings for systemic activity
- ecotoxicity to non-target organisms in soil or via plant uptake.

**Montag, 08.09.2014, 11:20 Uhr Physik Hörsaal II**

### **A3 - Bewertung der Gewässerqualität: Nutzung von Bioligandenmodell-basierten Software-Applikationen zur Berücksichtigung der Bioverfügbarkeit von Metallen**

*Rüdel Heinz*

*Fraunhofer IME*

*heinz.ruedel@ime.fraunhofer.de*

In diesem Beitrag soll der Einsatz von auf Bioligandenmodellen (BLM) basierten Software-Applikationen bei der Bewertung von Monitoringdaten für Metalle im Kontext der europäischen Wasserrahmenrichtlinie bzw. der Oberflächengewässerverordnung diskutiert werden.

Die BLM-basierten Applikationen wurden entwickelt, um eine benutzerfreundliche lokale Bewertung der Bioverfügbarkeit von Metallen zu ermöglichen. Dazu werden in Abhängigkeit von den Gewässerbedingungen lokale Qualitätsnormen berechnet (Schutzgut: pelagische Lebensgemeinschaften). Im Unterschied zu den vor allem im Rahmen der EU-Stoffrisikobewertung entwickelten komplexen BLM, die teilweise über 10 Wasserqualitätsparameter erfordern, benötigen die Software-Applikationen nur ein Monitoring von maximal drei Parametern (Wasserhärte, gelöste organische Kohlenstoff-Konzentration, pH) zusätzlich zur Konzentration des gelösten Metalls (operationalisiert als Konzentration nach 0,45 µm-Membranfiltration).

Diskutiert wird hier der Einsatz von zwei Software-Applikationen, die für diesen Zweck entwickelt wurden, Bio-met ([www.bio-met.net](http://www.bio-met.net)) sowie PNEC.pro ([www.pnec-pro.com](http://www.pnec-pro.com)). Beide erlauben die Bewertung für drei Metalle (Cu, Ni und Zn). Die Abhängigkeiten der berechneten lokalen Qualitätsnormen von den Parametern Wasserhärte, gelöster organischer Kohlenstoff sowie pH werden beschrieben und die Ergebnisse der Bewertung repräsentativer Szenarien für beide Applikationen verglichen. Außerdem wird der Einfluss der Messunsicherheit der Eingabeparameter auf die ausgegebene lokale Qualitätsnorm geprüft.

Auf Basis der Ergebnisse dieser Studie werden Empfehlungen hinsichtlich des zukünftigen Einsatzes BLM-basierter Software-Applikationen zur Berücksichtigung der Bioverfügbarkeit von Metallen in der Bewertung der Gewässerqualität abgeleitet.

**Montag, 08.09.2014, 11:40 Uhr Physik Hörsaal II**

### **A4 - Aquatisches Transformations- und Lösungsverhalten von Silber-Nanopartikeln unter verschiedenen Bedingungen**

*Wasmuth Claus<sup>1</sup>, Thorsten Klawonn, Heinz Rüdél, Christoph Schäfers*

*<sup>1</sup>Fraunhofer IME, Schmallenberg*

*claus.wasmuth@ime.fraunhofer.de*

Zahlreiche Studien beschäftigen sich mit der Silberionenfreisetzung aus Silber-Nanopartikeln (Ag-NP). Das Transformations- und Lösungsverhalten (T/D-Verhalten) von Ag-NPs spielt dabei eine entscheidende Rolle, da das potentiell freigesetzte ionische Silber (Transformation von Ag<sub>0</sub> zu Ag<sup>+</sup>) eine hohe Ökotoxizität aufweist.

Zur möglichst realistischen Abschätzung der Ökotoxizität sollten solche Untersuchungen unter umweltnahen Bedingungen durchgeführt werden. Im Rahmen von Vorversuchen zu einer Mikrokosmenstudie wird ein Testsystem eingesetzt, in dem die Ag<sup>+</sup>-Freisetzung aus Ag-NP in verschiedenen aquatischen Medien mit steigender Komplexität (deionisiertes Wasser, Leitungswasser sowie Oberflächenwasser mit und ohne Sediment) untersucht werden kann.

Die Ag-NPs sind in Dispersion stabilisiert und werden nach Vorverdünnung in die Testmedien pipettiert. Untersucht wird das Material NM-300K (20 nm, stabilisiert in Polyoxyethylen-Glycerol mit Sorbitan-Mono-Laurat). Dieses fand bereits bereits für eine Reihe anderer Untersuchungen Verwendung. Die Quantifizierung der Silbergehalte (partikulär und ionisch) erfolgt nach physikalischer Trennung der Spezies (Membranfiltration, Fraktion < 0.2 µm) und (Spuren) Analytik mittels ICP-Massenspektrometrie. Der Aufschluss für die Messung erfolgt mit HNO<sub>3</sub> (69 %) und einem Überschuss an HCl (30 %). Die Freisetzung von Ag<sup>+</sup> aus NM-300K in den unterschiedlichen aquatischen Systemen wird bei 1 und 10 µg L<sup>-1</sup> Ag-NP untersucht. Die gewonnenen Daten zur Silberfreisetzung aus Ag-NPs werden mit denen der Löslichkeit von AgNO<sub>3</sub> in den Medien verglichen.

Ergebnisse der Studie zeigen, dass unabhängig von der eingewogenen Masse an Ag-NP unter den gewählten Bedingungen nur eine geringe Konzentration von Ag<sup>+</sup> in den aquatischen Medien gelöst ist. Zudem zeigen sich Unterschiede in der Ag<sup>+</sup>-Freisetzung in den verschiedenen Testsystemen. Die Daten belegen, dass eine Vielzahl potenzieller Faktoren (z.B. Ionenstärke, pH, Sediment, gelöster Kohlenstoff) für die Löslichkeit von Ag-NPs wichtig ist. Wie zu erwarten, bewirkt eine höhere Ionenstärke im aquatischen Medium eine höhere Freisetzung von Ag<sup>+</sup>-Ionen, wohingegen in einem aquatischen System mit Sediment (bzw. hierdurch veränderter Wasserphase) die Ag<sup>+</sup>-Ionenkonzentration sehr gering ist. Die generierten Daten werden auch verwendet, um die Lösungskinetik in komplexeren umweltnahen Medien zu simulieren.

**Montag, 08.09.2014, 12:00 Uhr Physik Hörsaal II**



### **A5 - Charakterisierung der Aufnahme von Mikroplastik – Aufnahmestudien mit aquatischen Invertebraten**

*Scherer Christian<sup>1</sup>, Wagner Martin, Oehlmann Jörg*

*<sup>1</sup>Goethe Universität Frankfurt am Main*

*c.scherer@bio.uni-frankfurt.de*

Der zunehmende Gebrauch von mikroskopischen Plastikpartikeln sowie die Fragmentierung von Plastikabfall führen zu einer weltweit steigenden und ubiquitären Abundanz von Mikroplastik. Aufgrund der geringen Größe (< 5mm) kann Mikroplastik für eine Vielzahl an Organismen verfügbar sein. Zahlreiche Feldstudien konnten Interaktionen zwischen marinen Organismen und Plastikpartikeln nachweisen und auch in Laborstudien konnte gezeigt werden, dass Mikroplastik von diversen marinen Organismen ingestiert wird. Limnische Systeme und Organismen wurden bislang nur unzureichend untersucht.

Diesbezüglich wurde zur Evaluierung der Aufnahme und Akkumulation von Mikroplastik in limnischen Organismen ausgewählte Invertebraten in Laborstudien gegenüber Mikroplastik exponiert und die Menge an ingestiertem Mikroplastik quantifiziert. *Daphnia magna*, *Gammarus fossarum*, *Chironomus riparius* und *Physella acuta* wurden in kurzzeitigen Aufnahmestudien gegenüber fluoreszierenden Polystyrol-Partikeln unterschiedlicher Größe (1  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$  und 90  $\mu\text{m}$ ) und unterschiedlicher Partikelkonzentrationen (3-3000 P  $\text{mL}^{-1}$ ) exponiert. Die eindeutige Identifikation und Lokalisierung der Partikel in den Organismen erfolgte mit Hilfe lichtmikroskopischer Methoden. Konnte die Menge an Mikroplastik bei einem intakten Organismus nicht ausreichend genau unter dem Mikroskop quantifiziert werden, wurden die Tiere lysiert und die gewebefreien Partikel mikroskopisch quantifiziert.

**Montag, 08.09.2014, 12:20 Uhr Physik Hörsaal II**

### **A6 - Bioanalytische Untersuchung der Aufnahme sedimentbürtiger, dioxin-ähnlicher Substanzen in Rotaugen (*Rutilus rutilus*)**

Eichbaum Kathrin<sup>1</sup>, Markus Brinkmann<sup>1</sup>, Sebastian Buchinger<sup>2</sup>, Georg Reifferscheid<sup>2</sup>, Leonie Nüsser<sup>1</sup>, Henner Hollert<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Abteilung für Ökosystemanalyse, Institut für Umweltforschung, RWTH Aachen

<sup>2</sup>Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG), Koblenz

Kathrin.Eichbaum@bio5.rwth-aachen.de

Die komplexen Wechselwirkungen von Resuspensions- und Bioverfügbarkeitsprozessen sedimentbürtiger, dioxin-ähnlicher Substanzen (DLCs), erfordern ein besseres integratives Verständnis ihrer Ursache-Wirkungskette.

Aktuell richtet eine Vielzahl von Studien, welche sich mit der Untersuchung der potentiellen Risiken von DLCs beschäftigen, ihren Fokus auf die Untersuchung von Sedimentextrakten, ohne dabei jedoch die Bioverfügbarkeit, Aufnahme und/oder Elimination von DLCs in vivo zu berücksichtigen.

In dieser Studie wurden Tiere einer höheren Trophieebene – *Rutilus rutilus* – mit natürlichen Sedimenten unterschiedlicher Kontamination in einer Expositionsanlage unter Messung wichtigster, physikochemischer Parameter exponiert. Damit wurde den Fragen nachgegangen, ob eine Klassifikation der Sedimentkontaminationen und eine Aufnahme von DLCs in Fische bioanalytisch mittels in vitro Biotests nachgewiesen werden kann. Die Dioxin-ähnliche Wirksamkeit wurde dazu in Extrakten der aus der Expositionsanlage stammenden Sedimente und Versuchstiere mit Hilfe des 7-Ethoxyresorufin-O-Deethylase (EROD) und Micro EROD Tests bestimmt. Bei den Extrakten handelte es sich zum einen um Rohextrakte und Schwefelsäure behandelte Fraktionen als auch um Fraktionen aus polychlorierten Dibenzo-p-Dioxinen und Dibenzofuranen (PCDD/F) und dioxin-ähnlichen polychlorierten Biphenylen (DL-PCB). Während sich die in vitro Analyse der Sedimentrohextrakte als ungeeignet für eine Klassifikation der Sedimentkontamination herausstellte, zeigten sowohl die Untersuchung der Schwefelsäure behandelten als auch der PCDD/F und DL-PCB Fraktionen deutliche Unterschiede mit Bio-TEQs von 30 – 1500 pg/g TG Sediment. Mittels der in vitro Analyse der Fischextrakte konnte eine Aufnahme von DLCs in die Versuchstiere nachgewiesen werden. Die PCDD/F Fraktion zeigte dabei die reproduzierbarsten Ergebnisse und nach 28-tägiger Exposition eine im Vergleich zur Kontrollgruppe 3,5-fache Aufnahme von Dioxin. Diese Aufnahme war sowohl vom Kontaminationsgrad des jeweiligen Sediments als auch von der Nahrungsaufnahme der Versuchstiere unabhängig.

Die Studie konnte die Eignung von in vitro Biotests für die Bewertung dioxin-ähnlicher Schadstoffe in Sediment und Biota nachweisen. Darüber hinaus konnte die Studie wichtige Wissenslücken im Bereich der Ursache-Wirkungskette dioxin-ähnlicher Substanzen aufdecken.

**Montag, 08.09.2014, 14:00 Uhr Physik Hörsaal II**

### **A7 - Fischhepatocyten als in vitro System in der Vorhersage der Bioakkumulation und Metabolisierung von Chemikalien**

*Goeritz Ina*

*Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie, Schmallenberg  
ina.goeritz@ime.fraunhofer.de*

Experimentell bestimmte Bioakkumulationsfaktoren stellen ein wesentliches Element in der Risikobewertung von Chemikalien dar. Zur Bestimmung des Akkumulationspotentials in Fisch wird die OECD Richtlinie 305 standardmäßig angewendet. Solche in vivo Studien sind jedoch technisch anspruchsvoll, zeitlich aufwendig und mit enormen Kosten verbunden. Zudem ist die Anzahl notwendiger Versuchstiere hoch. Unter der europäischen Chemikaliengesetzgebung REACH werden für mehr als 3000 Chemikalien Informationen zur Bioakkumulation zu liefern sein, weshalb dem in vivo Fischttest eine zunehmend wichtigere Bedeutung zukommt.

Aus diesen Gründen unterstützen Regulationsbehörden aber auch die Industrie die Entwicklung und Validierung alternativer Methoden.

Eine Alternative stellen Computer gestützte Modelle dar, bei denen das Bioakkumulationspotential von Substanzen basierend auf deren Lipophilität abgeschätzt wird. Solche in silico Methoden können recht zuverlässige Vorhersagen liefern und finden in der Regulation teils bereits Anwendung. Allerdings wird eine mögliche Biotransformation von Stoffen in diesen Modellen aufgrund fehlender experimenteller Daten nicht berücksichtigt. Dies führt dazu, dass leicht metabolisierbare Substanzen hinsichtlich ihrer Akkumulierbarkeit überschätzt werden.

Fisch Hepatocyten bieten eine praktische und kostengünstige Möglichkeit Biotransformationsraten in vitro zu messen. Nach Extrapolation auf den Gesamtorganismus können die Raten als Input-Parameter zur Verbesserung etablierter Bioakkumulationsmodelle beitragen. Auf diese Weise könnte der Einsatz von Versuchstieren im Rahmen der Risikobewertung von Chemikalien langfristig reduziert werden. Um den Weg für ein formales Validierungsverfahren zu ebnen und langfristig eine behördliche Anerkennung der Methode zu erreichen, muss jedoch ein standardisiertes Protokoll zur Durchführung von Hepatozyten Tests entwickelt werden. Die Ergebnisse von einem kürzlich durchgeführten Interlaborvergleich tragen dazu wesentlich bei.

Der Fischhepatocyten Test eignet sich nicht nur zur Bestimmung der Biotransformationsrate, sondern auch zur Untersuchung der Metabolitenmuster. Aus der Literatur ist bekannt, dass Biotransformationstests mit primären Hepatocyten zu ähnlichen Metabolitenmustern führen wie in der Leber unter in vivo Bedingungen. Somit bietet der Hepatocyten Test eine potentielle Alternative zu Fischmetabolismusstudien. Diese werden seit Kurzem im Rahmen der Pestizidregulation durchgeführt, um die Art und Menge möglicher Pestizidrückstände in Leber und Filet von Fischen nach Aufnahme des Pestizids über das Futter zu ermitteln. Die Eignung des Fischhepatocyten Tests als Alternative zum in vivo Versuch setzt die Vergleichbarkeit der in vivo und in vitro gebildeten Metabolitenmuster voraus. Dies wird derzeit am Fraunhofer IME untersucht.

### **A8 - Physiologisch-basierte toxikokinetische Modelle zur In vitro-in vivo-Extrapolation Rezeptor-vermittelter Effekte in Fischen**

*Brinkmann Markus<sup>1</sup>, Kathrin Eichbaum, Sebastian Buchinger, Georg Reifferscheid, Thuy Bui, Andreas Schäffer, Henner Hollert, Thomas G. Preuss*  
*<sup>1</sup>RWTH Aachen University, Institut für Umweltforschung*  
*markus.brinkmann@bio5.rwth-aachen.de*

Die Europäische REACH-Verordnung wurde vom Europäischen Parlament und dem Rat eingerichtet, um negative Auswirkungen von Industriechemikalien auf Mensch und Umwelt prospektiv zu bewerten bzw. zu vermeiden. Um dieses Ziel zu erreichen sind Hersteller und Importeure von Chemikalien verpflichtet, toxikologische und ökotoxikologische Daten bereitzustellen, weshalb prinzipiell eine große Zahl neuer Tierversuche erforderlich ist. Die Europäische Chemikalienagentur (ECHA) ist dabei stets um die Minimierung unnötiger Tierversuche mit Wirbeltieren bemüht – wenn möglich sollen Tierversuche durch experimentelle (z.B. In vitro-Tests) oder nicht-experimentelle (z.B. Grouping- oder Weight-of-Evidence-Ansätze) Alternativmethoden ersetzt werden. Die Daten in vielen der bis 2011 bei der ECHA eingegangenen Dossiers waren jedoch lückenhaft und die Begründungen für die Verwendung von Alternativmethoden oft unzureichend. In vitro-Tests kamen vergleichsweise weniger häufig zum Einsatz. Insbesondere die Aussagekraft von In vitro-Befunden für die Auswirkungen einer Substanz in vivo wird häufig infrage gestellt. Um diese Lücke zu schließen wurde ein physiologisch-basiertes toxikokinetisches (PBTK) Modell verwendet, um wässrige Expositionskonzentrationen in In vivo-Experimenten mit Regenbogenforellen (*Oncorhynchus mykiss*) in interne Konzentrationen, z.B. in der Leber, umzurechnen. Zu diesem Zweck wurde eine umfassende Datenbank experimenteller In vitro- und In vivo-Daten zur Induktion von EROD (Ethoxyresorufin-O-deethylase) und Vitellogenin (VTG) durch verschiedenen Monosubstanzen zusammengetragen. Es konnte gezeigt werden, dass die mittlere Effektkonzentrationen ( $EC_{50}$ -Werte) basierend auf der internen Konzentration in der Leber wesentlich besser mit  $EC_{50}$ -Werten aus In vitro-Tests korrelierten als  $EC_{50}$ -Werte auf Basis von wässrigen Expositionskonzentrationen. Die vorliegende Studie hat gezeigt, dass PBTK-Modelle zur In vitro-In vivo-Extrapolation wichtiger Biomarker für Mechanismus-spezifische Effekte verwendet werden können. Die Kombination von In vitro-Tests und In silico-Methoden hat daher das Potenzial, eine Gesamtreduktion der für toxikologische und ökotoxikologische Experimente benötigten Wirbeltiere zu erreichen.

**Montag, 08.09.2014, 14:40 Uhr Physik Hörsaal II**

### **A9 - Aufnahme und Transformation von Umweltchemikalien in Zebrafischembryonen (*Danio rerio*)**

*Brox Stephan<sup>1</sup>, Seiwert Bettina, Haase Nora, Ritter Axel P., Küster Eberhard, Reemtsma Thorsten*

*<sup>1</sup>Helmholtz Zentrum für Umweltforschung - UFZ*

*stephan.brox@ufz.de*

Der Zebrafischembryo (*Danio rerio*) stellt einen populären Forschungsorganismus im Bereich der Toxikologie und Ökotoxikologie dar. Beobachtete bzw. letale Effekte werden dabei meist externen Konzentrationen im Expositionsmedium gegenüber gestellt. Für ein besseres Verständnis dieser beobachteten biologischen Effekte ist es jedoch wichtig, sowohl interne Konzentrationen im Testorganismus als auch die diese Konzentration bestimmenden Prozesse zu verstehen [1]. Hierzu wurde bereits eine analytische Methode entwickelt [2].

Neben der Verfolgung des Ausmaßes und des zeitlichen Verlaufs der Chemikalienaufnahme ist eine mögliche Transformation im Testorganismus ein wichtiger Aspekt. Diese verringert nicht nur die interne, effektive Konzentration einer Chemikalie, sondern führt auch zur Bildung von Transformationsprodukten, die ihrerseits schwächere oder höhere Wirkungen als die Ausgangssubstanz aufweisen können. Beispiele zur Metabolisierung verschiedener Umweltchemikalien im Zebrafischembryo werden präsentiert, welche mittels Flüssigkeitschromatographie und hochauflösender Massenspektrometrie (UPLC-TOF-MS) verfolgt wurden. Da die Rahmenbedingungen der Exposition ebenfalls einen Einfluss auf die Bildung möglicher Transformationsprodukten haben können, muss der Ursprung (biotisch oder abiotisch) der detektierten Transformationsprodukte mittels Kontrollorganismen und -lösungen verifiziert werden.

Die durchgeführten Untersuchungen hinsichtlich der Transformation von Umweltchemikalien im Testorganismus geben zusätzliche Informationen hinsichtlich des Verbleibs der aufgenommenen Chemikalien. Im Kontext des ADME-Konzepts (Adsorption, Distribution, Metabolism, Elimination) können diese Daten in toxikologischen Studien verwendet werden, um den Zebrafischembryo als Tierversuchs-Ersatzmodell weiter zu stärken.

Quellen:

1. Escher BI, Hermens JLM (2004) Environ Sci Technol 38:455a-462a
2. Brox S, Ritter AP, Küster E, Reemtsma T (2014), Anal Bioanal Chem, in press

**Montag, 08.09.2014, 15:00 Uhr Physik Hörsaal II**

# Vorträge

 Terrestrische Ökotoxikologie



### **B1 - Risikoabschätzung, Vergleich und Anwendbarkeit verschiedener Biokohlen im Labor- und Gewächshausversuch: Eine Gesamtübersicht**

*Busch Daniela<sup>1</sup>, Bruno Glaser<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Martin - Luther Universität Halle/ Wittenberg*

*daniela.busch@landw.uni-halle.de*

Die Anforderungen an die Leistungsfähigkeit agrarwirtschaftlich genutzter Böden sind mit der Nachfrage nach Agrarrohstoffen stark angestiegen. Im Gegenzug wurde in den letzten Jahren ein vermehrter Rückgang der Bodenfruchtbarkeit dokumentiert, der in vielen Gebieten oft von Bodenerosionen begleitet wird. Die Anwendung von (kompostierter) Biokohle zur Verbesserung der Bodenqualität, Humusaufbau und Kohlenstoff-Sequestrierung rückte in den vergangenen Jahren in den Fokus vieler wissenschaftlicher Arbeitsgruppen. Neben der verbesserten Nährstoffverfügbarkeit wurden auch signifikante Zunahmen der Wasserhaltekapazität nachgewiesen. Die Herstellung von Biokohle wurde in letzten Jahren in zwei verschiedenen industriellen Verfahren etabliert. Bei der (a) Pyrolyse werden bevorzugt biogene Reststoffe unter Sauerstoffausschluss verschwelt wodurch ein Produkt entsteht, das als Pflanzenkohle bezeichnet wird. Die (b) hydrothermale Carbonisierung ist ein Verfahren, bei dem biogene Reststoffe in gesättigtem wässrigen Milieu unter erhöhtem Druck- und Temperaturen zu Hydrokohle umgewandelt werden. Die beiden Produkte unterscheiden sich sowohl von ihren physikalisch- chemischen Eigenschaften, als auch in ihrer Wirkung auf die Umwelt. Da die Hydrokohle in ersten Keimungstests stark hemmende Wirkungen auf das Pflanzenwachstum (in verschiedenen Arten) zeigte, wurde diese im direkten Vergleich zur Pflanzenkohle weiteren ökotoxikologischen Tests unterzogen. Diese Untersuchungen (ISO-3975, 11269-1) wurden leicht modifiziert, um eine Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Biokohlen zu gewährleisten. Neben der Untersuchung auf ihr mögliches phytotoxisches Potential wurden die Biokohlen auch auf ihr genotoxisches Potential (mittels Tradescantia-Kleinkern Test) untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass Hydrokohlen von verschiedenen Ausgangsstoffen neben ihrer phytotoxischen Wirkung auch eine genotoxische Wirkung besitzen. Die genauen Bestandteile, die für diese Wirkungen verantwortlich sind wurden zwar bislang noch nicht identifiziert, aber man vermutet dass es sich hierbei um abbaubare Stoffe handelt. Deswegen wurden unterschiedliche Nachbehandlungen der Hydrokohlen vorgenommen von denen sich die Kompostierung als biologische Variante am erfolgreichsten war. Die Wiederholungen der Tests zeigten mit dem nachbehandelten Material zeigten keine toxischen Wirkungen mehr. Im Keimungsversuch mit kompostierter Hydrokohle konnte hier sogar eine signifikante Zunahme der Biomasse der getesteten Pflanzenarten dokumentiert werden.

**Montag, 08.09.2014, 11:00 Uhr Physik Hörsaal III**

### **B2 - Langfristige Wirkung von zwei Silbernanomaterialien auf die Bodenmikroflora bei Eintrag über Klärschlamm**

*Kraas Marco<sup>1</sup>, Schlich Karsten, Terytze Konstantin, Hund-Rinke Kerstin*  
*<sup>1</sup>Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie*  
*marco.kraas@ime.fraunhofer.de*

Silbernanomaterialien (Ag-NM) werden aufgrund ihrer antibakteriellen Wirkung in Verbraucherprodukten wie beispielsweise Textilien oder Kosmetika eingesetzt (Woodrow Wilson International Center for Scholars 2011). Ag-NM gelangen nachdem sie aus z.B. Textilien freigesetzt wurden (Benn und Westerhoff 2008, Geranio et al. 2009) über das Abwasser in die Kläranlage. Hier sorbieren die Ag-NM an Klärschlamm (Kaegi et al. 2013; Schlich 2013) und gelangen somit auf landwirtschaftliche Flächen.

Ziel dieser Studie war es, den Weg eines stäbchenförmigen und eines sphärischen Ag-NM von der Kläranlage in den Boden zu simulieren und die Wirkung auf die Bodenmikroflora in verschiedenen Böden über ein Jahr hinweg zu untersuchen.

Mit Hilfe eines standardisierten Testverfahrens (Potentielle Ammoniumoxidation, ISO 15685) wurde die Wirkung von NM-302, einem stäbchenförmigen Ag-NM aus dem OECD Sponsorship Programme untersucht. Als Referenz wurde ebenfalls das sphärische Ag-NM NM-300K betrachtet. Die Studie wurde mit drei Referenzböden (RefeSol 01A-02, 01A-03 und 04A) über einen Zeitraum von 340 Tagen durchgeführt. Die Böden unterschieden sich primär in den pH-Werten sowie der Korngrößenverteilung und dem  $C_{org}$ -Gehalt.

Zunächst wurde in Laborkläranlagen (OECD Richtlinie 303A) Klärschlamm kontinuierlich über zehn Tage mit den Ag-NM versetzt. Die Einlaufkonzentrationen lagen hierbei bei 0,04 / 1 und 4 mg/L für NM-302 und 1 mg/L für NM-300K. Der Klärschlamm wurde entwässert und in Anlehnung an die deutsche Klärschlammverordnung (AbfKlärV) in die Böden eingearbeitet. Die resultierenden Bodengehalte betrugen 0,16 / 3,35 und 11,01 mg/kg für NM-302 und 6,44 mg/kg für NM-300K. Die Böden wurden mit einem Wassergehalt von 50 % der WHKmax bei  $20^{\circ}\text{C} \pm 1$  inkubiert. Die Wirkung auf die potentielle Ammoniumoxidation wurde in regelmäßigen Abständen über 340 Tage untersucht.

Die Untersuchung zeigte, dass die Ag-NM in der Kläranlage keine Effekte auf die Abbauaktivität des Klärschlammes hervorrufen. Nach Einarbeitung in den Boden kann sich jedoch mittelfristig ihre Wirkung entfalten. Die Effekte zeigten eine Abhängigkeit von Bodenart und pH-Wert. Deutliche konzentrationsabhängige Effekte traten nur in den beiden Böden mit niedrigem pH-Wert auf, wobei sich der zeitliche Ablauf in Abhängigkeit von der Bodenart unterschied.

**Montag, 08.09.2014, 11:20 Uhr Physik Hörsaal III**



### **B3 - Beurteilung des Infochemikalieneffektes bei Arthropoden Estimation of the infochemical effect in arthropods**

*Schott Matthias<sup>1</sup>, Andreas Vilcinskas<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Justus-Liebig-Universität Gießen*

*matthias.schott@agrar.uni-giessen.de*

Der Info-Chemikalieneffekt, das Herbeiführen von ökologisch relevanten Verhaltensstörungen durch anthropogene Substanzen, kann gravierende Änderungen in allen Ökosystemen auslösen. Bestandsänderungen, die der Klimaerwärmung zugeschrieben werden, könnten auch auf anthropogenen Eintrag von Chemikalien unterhalb von letalen Dosen beruhen. Allerdings ist der stichhaltige Nachweis des Infochemikalieneffektes aufgrund von niedrigen Konzentrationen und komplexen Verteilungswegen schwierig. Vor allem in terrestrischen Ökosystemen ist die Nachverfolgung und Beurteilung des Infochemikalieneffektes schwierig, da die Substanzen oft gebunden, oder gelöst vorliegen. Etablierte Testsysteme bestehen in diesem Kontext noch nicht.

In diesem Vortrag werden mehrere Methoden (Elektroantennografie, Calcium Imaging, appetitive/aversive Konditionierung) vorgestellt, die zur Evaluierung von Rezeption, Perzeption und Verhaltensänderung in dem terrestrischen Kontext herangezogen werden können und somit erste Daten für die Beurteilung von Einzelsubstanzen liefern. Am Beispiel der westlichen Honigbiene *Apis mellifera* wird die Beurteilung von dem Neonicotinoid Imidacloprid durch elektroantennographische Messungen und automatisierte Verhaltensversuche erklärt und erste Schlüsse diskutiert.

**Montag, 08.09.2014, 11:40 Uhr Physik Hörsaal III**

### **B4 - The Impact of Thiacloprid and Clothianidin on Honey Bee Immunity**

*Brandt Annely<sup>1</sup>, Reinhold Siede, Marina Meixner, Ralph Bächler*

*<sup>1</sup>Landesbetrieb Landwirtschaft Hessen - Fachgebiet "Bieneninstitut", Kirchhain*

*annely.brandt@llh.hessen.de*

For successful beekeeping we need healthy and resilient honey bee colonies. In recent years however, extensive colony losses occurred. The main cause of colony death is assumed to be the parasitic varroa mite that not only feeds on the bees but also transmits a number of harmful diseases. For the health of the honey bees, it is crucial to have strong defence mechanisms against those parasitic infections and diseases. This defence can be weakened by environmental factors, which may leave the bees more vulnerable for parasites and pathogens.

We study the impact of agricultural chemicals on honey bee health. In detail, we investigated sublethal effects of the neonicotinoids thiacloprid and clothianidin on individual immunity. We describe the effects of these insecticides on hemocyte number, and wound healing ability of individual honey bees. Our data will contribute to a better understanding of the complex and multi-causal colony losses and may help to establish indicators for the health status in order to avoid bee damage in practice.

**Montag, 08.09.2014, 12:00 Uhr Physik Hörsaal III**

## ABSTRACTS - VORTRÄGE

### **B5 - Tötet das Insektizid Dipel ES (*B. thuringiensis kurstaki*) nur den Eichenprozessionsspinner (*Thaumetopoea processionea*) ? - naturschutzfachliche Aspekte u mögliche Wirkungen auf Nichtzielorganismen in Eichenwäldern**

Kratz Werner<sup>1</sup>, Tomas Sobczyk<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Freie Universität Berlin und NABU Brandenburg

<sup>2</sup>Hoyerswerda

kratzw@zedat.fu-berlin.de

Die Übersicht zu den an Eiche gebundenen Schmetterlingsarten in Deutschland wurde als Grundlage für theoretische Überlegungen genutzt, welche die Wirkmechanismen des Insektizids Dipel ES mit den biologischen Daten der Schmetterlingsarten verknüpft. Sie ersetzt nicht gezielte Monitoringuntersuchungen zur tatsächlichen Betroffenheit der Biozönose geschweige denn die Wirkungen auf Kleinsäuger, insektivore Vögel und Fledermäuse. Sie zeigt jedoch wahrscheinliche Zusammenhänge auf. Die derzeit für die Bekämpfung des Eichenprozessionsspinners zugelassenen und/oder angewendeten Insektizide nach Pflanzenschutzgesetz und nach Biozid-VO wurden entsprechend ihrer Wirkungsweise in Zusammenhang mit der Biologie der jeweiligen Art gebracht.

Die Untersuchungen zielen im Wesentlichen auf die Betroffenheit im Raupenstadium ab, da das eingesetzte Insektizid auf dieses Stadium ausgerichtet ist. Andere insektizide Mittel mit weiteren Auswirkungen (ovizid, Kontaktinsektizide) können darüber hinaus weitere Arten betreffen.

Für die Betroffenheit von Larvenstadien durch die Applikationen wurde geprüft, welche Arten im April bis Juni Larvenstadien aufweisen. Eine längere Dauer ist besonders bei späten Applikationsterminen möglich, wenn die angewandten Mittel eine längere Wirkdauer aufweisen. Biologische Daten waren notwendig, um einige der speziellen Anwendungen zu prüfen. So ist die Wirksamkeit einiger Insektizide mit Aufbringen auf die Blattoberfläche und der anschließenden Aufnahme durch die Raupe bei einigen geschützt lebenden Arten (Blattminierer, Wickler usw.) möglicherweise eingeschränkt. Diese Mittel sind in der Regel für sogenannte freifressende Schmetterlingsarten zugelassen. Bei den geschützt lebenden Arten kann eine Wirkung nicht völlig ausgeschlossen werden, da teilweise die Fraßplätze gewechselt werden müssen, die jeweiligen Fraßorte nicht hermetisch abgeschlossen sind und dadurch ebenfalls vom Sprühnebel erreicht werden können. Darüber sind insbesondere neonate Raupen direkt betroffen. Unsicher blieb die Einschätzung der Wirkung von Dipel ES auf Arten der Eulenfalter (*Noctuidae*). In der aktuellen Diskussion wird eine Wirkung teilweise ausgeschlossen (z. B. LANDESBETRIEB FORST BRANDENBURG 2013). Es wird erläutert, weshalb diese Einschätzung unzutreffend ist. Ohne detaillierte Untersuchungen der Wirksamkeit auf einzelne Arten und Gattungen muss eine solche bis zum Beweis des Gegenteils angenommen werden.

An Eiche leben 366 Schmetterlingsarten 214 Arten können demzufolge bei einem Einsatz von Dipel ES sein.

Aufgrund der Biologie (z. B. Entwicklung im Holz, unter Rinde, in Blattminen) ist bei 74 Arten die Wirkung von auf die Oberfläche aufgetragenen Insektiziden eingeschränkt oder fehlt. Bei solchen Mitteln muss demnach bei 214 Arten eine direkte Betroffenheit angenommen werden.

**Montag, 08.09.2014, 12:20 Uhr Physik Hörsaal III**

### **B6 - Veterinary pharmaceutical residues in urban soil**

*Pham Thi Lam Huong<sup>1</sup>, K. Zaidi, P. B. Espino, S. C. Wittstock, S. Jechow, L. Reichelt, A. Kowalski, L. Ausk, S. Hübner, A. Thomas, M. van Wanrooy, M. Wittkowski*

*<sup>1</sup>Institut für Ökologie, Technische Universität Berlin*

*lamhuong.pham@tu-berlin.de*

In recent years, pharmaceutical residues from human medicine and livestock husbandry were studied to assess their potential for environmental hazard. In contrast, medicaments used for the hobby and companion animals are mainly neglected, even though only medicaments for hobby and companion animals account for 50% of the total veterinary pharmaceutical market [Federal association for animal health, 2013].

5.4 million dogs are living in Germany, specifically in Berlin about 110,000 registered and about 40,000 unregistered dogs are counted. The medicaments used for dogs as well as their metabolites are often released with the dog's excreta on grass, lawn, roadsides, stems, sideways etc. and, therefore, directly exposed to the urban soil.

In the frame of this study project, we therefore studied the pollution of urban soil by drugs used particularly for dogs. Thereby, we focused on four major points: (1) how high is actually the load of veterinary drugs for dogs on urban soil in urban agglomeration using Berlin as an example; (2) how is mobilization behavior of dog drugs in urban soils; (3) does this constitute a major fact of environmental pollution; and (4) are the dog owners aware of this potential environmental contamination.

In our studies, antibiotics used for dogs were detected in the urban soil samples in concentrations as high as reported for agricultural cultivated soils. This study represents a first consideration on the subject of veterinary drugs for pet animals and its residues in urban soils.

**Mittwoch, 10.09.2014, 08:30 Uhr Physik Hörsaal III**

### **B7 - Review of antifungal potential of natural polyphenols extract from olive pomace against downy mildew of grape (*Plasmopara viticola*)**

Athai Jones<sup>1</sup>, Christoph Singer, Roland Kubiak

<sup>1</sup>RLP Agrosience GmbH – Institute for Agroecology

Jones.Athai@agrosience.rlp.de

Phytopathogens such as grapevine downy mildew (*Plasmopara viticola*) may result in high crop losses and quality deficiencies. However, the only currently existing, fully effective and approved plant protection methods in organic viticulture are copper based compounds. Due to its elemental form, copper is not subject to mineralization and therefor is not biodegradable and accumulates in the soil of the vineyards. With many years of use, copper has a harmful environmental effect on soil biota with detrimental effects on the surrounding environment.

This paper aims to contribute to the reduction and control of *P. viticola* in vineyards considering copper minimization. In order to achieve this objective, the residues from two different manufacturing processes of the olive oil production are analysed whether they are capable to serve as substitutes for copper-bearing crop protecting products. These processes are referred to as classical three-phase centrifugation system and the two-phase centrifugation system, which produce 3-Phase Olive Mill Waste=3-POMW and 2-Phase Olive Mill Waste= 2-POMW, respectively. These residues are rich on phenolic compounds, which are phytochemicals and feature a high antimicrobial and fungicidal effectiveness.

After testing for raw material properties, polyphenol-rich extracts were prepared from the dried residues. In vitro inhibition experiments were performed with different concentrations of the extract solutions against plant pathogens *Botrytis cinerea*, *Alternaria solani*, and *Colletotrichum gloeosporioides*. Subsequent experiments under greenhouse conditions on potted vines, showed a high efficiency against *P. viticola*. In this context, a positive correlation between efficiency and increasing concentration was observed. The highest efficiency of 83% was found with the 1.0g/L concentration of 2-POMW extract, which almost reached the values of synthetic plant protection products. Addition of wetting agents increased the efficiency even more. In addition, no phytotoxic effects by extract application could be registered on the vines. Furthermore, it is to be determined by future research whether these extracts have an effect against other pathogens.

The results indicate the opportunity to control *P. viticola* in vineyards in compliance with copper reduction with the additional effect of mitigating disposal problems of the olive oil producers by the utilization of residues.

**Mittwoch, 10.09.2014, 8:50 Uhr Physik Hörsaal III**

### **B8 - Ecosystem Integrity of Tree-dominated Ecosystems in Germany Exposed to Climate Change and Atmospheric Nitrogen Deposition**

*Schröder Winfried<sup>1</sup>, Stefan Nickel, Jan Riediger, Roland Pesch, Martin Jenssen, Gerhard Hofmann*

*<sup>1</sup>Uni Vechta*

*winfried.schroeder@uni-vechta.de*

Climate change and atmospheric deposition may have impacts on the integrity of ecosystems in terms of structures and functions. In a research project a spatially explicit system was developed aiming at the evaluation of ecological integrity (Jenssen et al 2013). This system relies on a comprehensive vegetation database, current long-term monitoring programmes as well as on dynamic modelling of potential future climate and soil conditions.

The first step was to classify and map tree dominated ecosystems as well as present close-to-nature ecosystems. Then, for the reference period 1960-1991, ecosystem properties were quantitatively described and compared with the current state (1991 - 2010) for selected ecosystems. For the periods 2011-2040 and 2041-2070, potential future ecosystem developments were projected according to potential climate change and atmospheric nitrogen deposition. The climate projections were computed with the STATistical Regional Model (STAR) by PIK (Germany) regarding precipitation and air temperature for two Representative Concentration Pathways: RCP 2.6 and RCP 8.5. The respective climate projections as well as data for two scenarios for atmospheric nitrogen (N) deposition (5 kg N / ha a, 15 kg N / ha a) were regarded for estimating potential future soil conditions by use of the VSD-technique (Very Simple Dynamic, Posch & Reinds 2009).

Finally, a procedure was developed for evaluating measured and projected potential future changes of ecosystems.

#### References:

Jenssen M et al. 2013. UBA-Texte 87/2013, Dessau:1-381.

Posch M, Reinds G J 2009. Environ Model Soft 24:329–340.

**Mittwoch, 10.09.2014, 09:10 Uhr Physik Hörsaal III**

### **B9 - Modellierung des Stoff- und Wasserhaushalts landwirtschaftlich genutzter Böden im Klimawandel und Abschätzung des Anpassungsbedarfs für die landwirtschaftliche Praxis**

*Riediger Jan<sup>1</sup>, Broder Breckling, Winfried Schröder*

*<sup>1</sup>Uni Vechta*

*jan.riediger@uni-vechta.de*

In dem BMBF-Verbundprojekt Nachhaltiges Landmanagement im Norddeutschen Tiefland werden die Auswirkungen des Klimawandels auf Wald-, Grünland- und Ackerökosysteme untersucht. Dabei werden am Lehrstuhl für Landschaftsökologie der Universität Vechta zukünftige Auswirkungen eines Temperaturanstiegs und Veränderungen der Niederschlagsverhältnisse auf den Wasser- und Stoffhaushalt (Kohlen- und Stickstoff) landwirtschaftlich genutzter Böden modelliert. Die Berechnungen erfolgen mit dem Water and Substance Simulation Model (REICHE 1991). In die Berechnungen fließen Daten über Böden, Nutzung (Fruchtfolgen, Düngeart, -mengen und -termine) und Phänologie sowie Berechnungen mit dem Statistischen Regionalmodell über geringen, mittleren und hohen Temperaturanstieg des Klimaszenarios RCP 8.5 (ORLOWSKY et al. 2008) ein. Die Projektionen werden für die Jahre 1991 - 2010 mit Messdaten validiert. Zukünftige Entwicklungen des Stoff- und Wasserhaushalts landwirtschaftlich genutzter Böden werden für den Zeitraum 2011 - 2070 modelliert.

Ergebnisse für den Landkreis Uelzen in Niedersachsen werden beispielhaft vorgestellt. Es deutet sich an, dass die landwirtschaftliche Praxis bei hoher Temperaturzunahme mit mehr Bewässerung auf den Klimawandel reagieren muss. Bei mittlerem bis niedrigem Temperaturanstieg deuten sich keine wesentlichen Änderungen im Stoff- und Wasserhaushalt landwirtschaftlich genutzter Böden an.

Quellen:

Orlowsky B. et al. Theoretical and Applied Climatology 2008, 92 (3-4):209-223.

Reiche E-W. Kieler Geographische Schriften 79, 1991: 1-150.

**Mittwoch, 10.09.2014, 09:30 Uhr Physik Hörsaal III**

# Vorträge

 Risikobewertung und Regulatorik





### **C1 - Entwicklung von nationalen Szenarien zur Bewertung der Pflanzenschutzmittel-Exposition von Oberflächengewässer über Runoff, Erosion und Drainage – Projekt GERDA**

*Bach Martin<sup>1</sup>, Großmann D., Guerniche D., Hommen U., Klein M., Kubiak R., Reichenberger S., Trapp M.*

*<sup>1</sup>University Giessen*

*[martin.bach@umwelt.uni-giessen.de](mailto:martin.bach@umwelt.uni-giessen.de)*

Im Rahmen eines Projektes des Umweltbundesamtes wird derzeit ein neuer Ansatz zur Bewertung der PSM-Exposition von Oberflächengewässer in Deutschland entwickelt. Im Rahmen von GERDA (German Runoff, Erosion, and Drainage risk Assessment) dienen die Modelle PRZM und MACRO dazu, die edge-of-field-Austräge über Runoff, Erosion und Drainage abzuschätzen. Anstelle von TOXSWA wird das Modell STEPS-1-2-3-4 verwendet, um Stundenwerte der PEC<sub>sw</sub> und PEC<sub>sed</sub> zu berechnen. Im Unterschied zum FOCUS<sub>sw</sub>-Ansatz werden 30-jährige Zeitreihen der PEC<sub>sw</sub>- und PEC<sub>sed</sub>-Konzentrationen analysiert. Eine zuverlässige a priori-Schätzung der "worst-caseness" von Boden-Klima-Kombinationen ist nicht möglich; für ein gegebenes Boden-Klima-Szenario kann das Perzentil der (mit PRZM bzw. MACRO berechneten) edge-of-field-Austräge aus den kumulierten Häufigkeitsverteilungen (CDF) von Bodeneigenschaften und Klimavariablen nicht abgeleitet werden. Für die statistisch basierte Auswahl von Boden-Klima-Szenarien für Deutschland wurden daher 350.000 PRZM- und 90.000 MACRO-Simulationen für gestufte Boden/Klima/Kultur/Substanz-Kombinationen durchgeführt und daraus Applikationsflächen-bezogene CDF der PEC<sub>sw</sub> und AUC<sub>sw</sub> für Deutschland abgeleitet. Auf Basis dieser CDF können Deutschland-spezifische Boden-Klima-Szenarien mit definierter Unterschreitungshäufigkeit ausgewählt und als Grundlage für die Expositionsschätzung im Bewertungsverfahren festgelegt werden.

**Montag, 08.09.2014, 11:00 Uhr Physik Hörsaal IV**

### **C2 - Nachhaltige Risikoabschätzung für Pflanzenschutzmittel – Was macht eigentlich ein Ökotoxikologe in der Industrie?**

*Weyers Arnd, Markus Ebeling  
Bayer CropScience  
arnd.weyers@bayer.com*

Dieser Beitrag stellt die Rolle der Ökotoxikologen bei Bayer CropScience (BCS) Environmental Safety (EnSa) bei der Risikoabschätzung von Pflanzenschutzmitteln dar. Er soll zum einen der Berufsorientierung von Nachwuchs-Wissenschaftlern dienen, und auch zu einer ehrlichen und vorurteilsfreien Sicht auf die Aufgaben und Ziele von Ökotoxikologen in der Industrie beitragen. In der täglichen Praxis dient unsere Arbeit als Ökotoxikologen in EnSa vor allem dazu, die beabsichtigten landwirtschaftlichen Anwendungen der von BCS entwickelten Wirkstoffe und Produkte auf ihre Umweltsicherheit zu prüfen. Dazu gehört neben der Durchführung und Auswertung der geforderten Zulassungsprüfungen insbesondere die Bewertung der festgestellten Effekte in einer umfassenden Risikoabschätzung für Nichtzielorganismen gemäß den entsprechenden europäischen und nationalen Richtlinien.

Die Risikoabschätzung beginnt bereits in der Entwicklungsphase von Projekten. Während das (human-)toxikologische Profil von Wirkstoffen bereits in frühen Forschungsphasen des Wirkstoffs als Filter eingesetzt wird, so dient das ökotoxikologische Profil vor allem als Filter für die geplanten Anwendungen (GAP) der Produkte.

Ziel dieser Filterwirkung durch EnSa ist immer, Anwendungen mit einem voraussichtlich nicht-akzeptablen Umweltrisiko bereits so frühzeitig zu identifizieren, dass die Entwicklung nicht in (teure) Sackgassen läuft und nur in nachhaltige Projekte investiert wird. Da dadurch auch kommerziell attraktive Anwendungen ausgefiltert werden, ist es für EnSa nicht immer einfach, im eigenen Hause Begrenzungen von Aufwandsraten, Anzahl, Abstand oder Zeitpunkt von Applikationen, bis hin zum Ausschluss von Anwendungen zu vermitteln.

Behörden sehen die durchaus zahlreichen, potentiell nicht-akzeptablen GAPs erst gar nicht. Haben aber agrarökonomisch sinnvolle Projekte die interne „Umweltverträglichkeitsprüfung“ überstanden, werden sie auch von uns mit Engagement begleitet und vertreten. Das kann den falschen Eindruck erwecken, dass die Ökotoxikologen der Industrie blindlings die Projekte der Firma vertreten (müssen).

Falsch deshalb, weil der Firma bewusst ist, dass ihren Interessen am besten gedient ist, wenn wir als Ökotoxikologen mit sicherstellen, dass

- die Ressourcen in nachhaltig akzeptable Projekte investiert werden
  - kein realer, ökologisch relevanter und / oder politisch nichtvermittelbarer Schadenfall eintritt
- Wir illustrieren die Vorgehensweise mit Beispielen aus der Praxis.

**Montag, 08.09.2014, 11:20 Uhr Physik Hörsaal IV**

### **C3 - Sediment-Toxizitätstests und ihre Anwendung im Rahmen der Umweltrisikoaabschätzung von Pflanzenschutzmitteln**

Faber Daniel<sup>1</sup>, Bruns E.

<sup>1</sup>Bayer CropScience AG

eric.bruns@bayer.com, daniel.faber@bayer.com

Im Rahmen der aquatischen Risikobewertung von Pflanzenschutzmitteln wird der Betrachtung des Sediments in den kommenden Jahren eine größere Bedeutung zukommen.

Seitens der European Food Safety Authority (EFSA) wurde in 2013 das neue aquatische Guidance Dokument „Guidance on tiered risk assessment for plant protection products for aquatic organisms in edge-of-field surface waters“ veröffentlicht. In diesem Guidance Dokument wird für Sedimentorganismen lediglich die tier 1 Risikoabschätzung behandelt. Für 2014 ist seitens der EFSA ein weiteres Guidance Dokument „Scientific Opinion of the PPR Panel on the effect assessment for pesticides on sediment organisms in edge-of-field surface waters“ in Planung, das sich speziell mit Sedimentorganismen beschäftigen wird.

Die Anzahl an Testsystemen für Sedimentorganismen, die gemäß OECD-Anforderungen (Organisation for Economic Co-operation and Development) standardisiert und validiert wurden und für eine Risikoabschätzung entsprechend europäischer Ansprüche geeignet sind, ist begrenzt. Aktuell gibt es OECD Richtlinien für die Untersuchung von Zuckmücken (in der Regel *Chironomus riparius*: OECD TG 218/219/233/235), die die Bereiche akut, chronisch bis zu Generationstests abdecken. Hinzu kommt die OECD Richtlinie 225 für den Schlammröhrenwurm (*Lumbriculus variegatus*), die eine chronische Untersuchung über 21 Tage beschreibt. In den oben genannten Richtlinien, mit Ausnahme der OECD TG 235, wird die Verwendung von künstlichem Sediment empfohlen. Dies stellt bereits einen der wesentlichen Unterschiede zu vielen anderen Richtlinien mit Sedimentorganismen aus dem nordamerikanischen Raum dar. Fast alle nordamerikanischen Testsysteme werden mit natürlichen Sedimenten durchgeführt.

Es gibt eine ganze Reihe weiterer Richtlinien zur Durchführung von Toxizitätsstudien mit Sedimentorganismen. Bei den meisten handelt es sich um Richtlinien der US-Environmental Protection Agency (EPA) und der ASTM (American Society for Testing and Materials). Diese Richtlinien unterliegen u.a. hinsichtlich Standardisierung und Validierung anderen Anforderungen als OECD Richtlinien. Hinzu kommt, dass die Umwelt-Risikoanalyse in Nordamerika sich von der europäischen unterscheidet.

Bevor Richtlinien in Datenanforderungen zur Prüfung von Pflanzenschutzmitteln übernommen werden, muss dementsprechend abgeklärt werden, inwiefern diese den hiesigen Anforderungen entsprechen.

Im Rahmen des eingereichten Beitrages soll anhand von Beispielen die oben dargestellte Problematik näher beschrieben werden. Hierzu werden die wesentlichen Unterschiede zwischen OECD und EPA/ASTM Richtlinien bezüglich der Testdurchführung und der daraus resultierenden Endpunkte sowohl vorgestellt als auch diskutiert.

**Montag, 08.09.2014, 11:40 Uhr Physik Hörsaal IV**

### C4 - Comparison of acute to chronic ratios for Daphnia and fish

*Hahn Stefan<sup>1</sup>, Martin May<sup>1</sup>, Wiebke Drost<sup>2</sup>, Sabine Germer<sup>2</sup>, Tanja Juffernholz<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>Fraunhofer Institut für Toxikologie und Experimentelle Medizin, Hannover*

*<sup>2</sup>UBA, Dessau-Roßlau*

*Stefan.Hahn@item.fraunhofer.de*

For environmental risk assessment predicted no effect concentrations for each compartment have to be derived representing concentrations below which no unacceptable effects are expected. These PNECs are usually derived from laboratory effect studies by applying an assessment factor on the lowest determined effect value. With regard to the aquatic compartment experimental data on long-term toxicity are usually required for algae, invertebrates and fish. However, data on chronic fish toxicity are still limited, and at the same time animal testing should be avoided. Therefore, the question arises whether the chronic toxicity of fish can be adequately covered by acute testing or by other trophic levels as species specific mechanisms of toxicity such as effects on developmental stages may contribute to the toxicity of a chemical.

The aim of this study is an evaluation of acute to chronic ratios (ACR) of chemicals and pesticides on the basis of a data analysis of already existing toxicity tests on Daphnia and fish. Acute and chronic studies from about 200 experimental datasets for both trophic levels were evaluated. The dataset is based on data from the OECD eChemPortal and from the Information System Chemical Safety database (ICS) of the German Federal Environment Agency. Only studies conducted according to the European Union Technical Guidance Documents were considered. Based on ACR evaluation and on correlation of chronic effect values between Daphnia and fish chronic fish testing can be avoided in most cases without underestimation the PNEC. Moreover, a correlation between the ACR and the octanol-water partitioning coefficient could not be confirmed suggesting that a high Kow does not represent a determinant for chronic testing.

**Montag, 08.09.2014, 12:00 Uhr Physik Hörsaal IV**

### **C5 - „Empfindlichkeitsvergleich der Daphnien- und Fischtoxizität - wann kann auf einen chronischen Fischtest verzichtet werden?“**

*Juffernholz Tanja<sup>1</sup>, Drost Wiebke, Germer Sabine, Hahn Stefan, May Martin*

*<sup>1</sup>Umweltbundesamt*

*tanja.juffernholz@uba.de*

Mit der REACH-Verordnung (EG 1907/2006) übernehmen Hersteller, Importeure und nachgeschaltete Anwender die Verantwortung für die sichere Verwendung ihrer Chemikalien und die geforderten Daten wie unter Anderem ökotoxikologischen Daten im Registrierungsdossier zu dokumentieren. Die erforderlichen Informationen richten sich dabei nach der im Jahr ehgestellten Menge. Spalte 1 der REACH-VO (Anhang VII - X) gibt an welche Tests mindestens zu fordern sind. Spalte 2 der REACH-VO gibt Möglichkeiten, diese Anforderungen zu modifizieren. Die Machbarkeit der Modifizierung, d.h. eine geringere Anzahl von Prüfungen durchzuführen, unterliegt einem „weight of evidence“- Ansatz (WoE). Trotz der Möglichkeit der Modifikation bedeutet dies unter Umständen, dass weitere Tests durchgeführt werden müssen, um den Mindestanforderungen gemäß Anhang VII - X der REACH VO zu genügen. Andererseits sieht REACH vor unnötige Tierversuche zu vermeiden. Bei der Entscheidung zur Notwendigkeit von Ökotoxizitäts-Tests wird neben den in der REACH-VO angegebenen Mindestanforderungen an Daten der ECHA Leitfadens R7b herangezogen. Die darin enthaltene Integrierte Teststrategie (ITS) hat zum Ziel, den Schutz der Umwelt auf einem hohen Level zu gewährleisten und dabei den Tierschutzgedanken zu verwirklichen und Tests zu vermeiden. Die im Leitfaden R7b beschriebene ITS dient als Entscheidungsgrundlage, wann auf einen chronischen-Fischtest verzichtet werden kann und die Gefahren eines Stoffes trotzdem adäquat abgeschätzt werden können. Gemäß der ITS wird, wenn über die Durchführung von Tests für die chronische aquatische Toxizität entschieden werden soll, zuerst ein chronischer Daphnientest durchgeführt. Nur, wenn sich unter Verwendung des Ergebnisses des chronischen Wertes des Daphnientests (NOEC oder EC<sub>10</sub>) und unter Einbeziehung des PEC/PNEC-Vergleichs ein Risiko ergibt, wird ein chronischer Fischtest durchgeführt. Ziel des Projektes war es, Erkenntnisse darüber zu gewinnen, ob Fische und Daphnien in den chronischen Tests gleichermaßen oder ähnlich empfindlich zueinander sind, um daraus Entscheidungen für die Teststrategie ableiten zu können.

Daten von über 200 Substanzen basierend auf der ICS-Datenbank des UBA ergänzt durch OECDChemPortal wurde analysiert und nur solche Studien verwendet, die konform der EU-Testleitfäden durchgeführt wurden. Ein Kategorisierungssystem basierend auf den Vergleich der akuten Empfindlichkeiten wurde entwickelt, welche eine Anpassung der IST ermöglicht.

**Montag, 08.09.2014, 12:20 Uhr Physik Hörsaal IV**

### **C6 - Bestimmung der NOEC bei Reproduktionstests mit Hilfe eines Poissonmodells: Vorteile gegenüber Dunnetts und Williams' t-Tests**

*Lehmann René*

*Umweltbundesamt*

*rene.lehmann82@t-online.de*

Bei Reproduktionstests erhobene Daten werden u.a. statistisch ausgewertet und eine NOEC abgeleitet. Dabei wurden in der Vergangenheit häufig auf der Normalverteilung basierende Tests, wie der Dunnett- oder Williams t-Test, verwendet. Im Vortrag wird gezeigt, warum diese etablierten statistischen Standardtests oft nicht angewendet werden dürfen. Alternativ besteht die Möglichkeit, Reproduktionsdaten mit Hilfe eines exakten Tests basierend auf der Poisson- und Binomialverteilung, auszuwerten. Dabei darf das Problem der  $\alpha$ -Fehlerkumulierung nicht übersehen werden, deren Einfluss durch eine minimale Anzahl paarweiser Tests und die Verwendung von mid p-values gemindert wird. Die Vorteile des Poissonmodells gegenüber Williams' und Dunnetts t-Tests werden aufgezeigt.

**Montag, 08.09.2014, 14:00 Uhr Physik Hörsaal IV**

## C7 - Was tun mit Minimum Detectable Differences in Mesokosmosstudien?

Hommen Udo<sup>1</sup>, T.C. Brock<sup>2</sup>, M. Hammers-Wirtz<sup>3</sup>, T.G. Preuss<sup>4</sup>, H. Ratte<sup>5</sup>, I. Roessink<sup>2</sup>, T. Strauss<sup>3</sup>, P. van den Brink<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Fraunhofer IME

<sup>2</sup>Alterra Wageningen UR

<sup>3</sup>Forschungsinstitut gaia, Aachen

<sup>4</sup>Bayer CropScience

<sup>5</sup>RWTH Aachen Institut für Umweltforschung  
udo.hommen@ime.fraunhofer.de

Bei der Analyse möglicher Effekte von Pflanzenschutzmitteln in Oberflächengewässern stellen Mikro- und Mesokosmosstudien in Europa die höchste experimentelle Stufe dar (Ausnahme: Fische). In diesen Studien wird die Entwicklung beispielsweise von Wasserpflanzen, Algen, Zooplankton und Makroinvertebraten bei unterschiedlich hoher Pflanzenschutzmittelbelastung untersucht. Dazu werden Testsysteme von einem bis wenigen Kubikmetern, meistens im Freiland, verwendet, so dass sich eine reichhaltige und in allen Systemen vergleichbare Lebensgemeinschaft einstellen kann, bevor der eigentliche Test mit der Applikation der Testsubstanz beginnt. Die Testdauer beträgt i.d.R. mindestens acht Wochen nach Applikation plus Vorlaufphase.

Die Auswertung solcher Studien beruht zum großen Teil auf der Bestimmung von No Effect Concentrations (NOECs) für die einzelnen Taxa und weiteren Endpunkte. Die Aussagekraft solcher NOEC-Werte hängt dabei immer von der Teststärke ab, die sich aus dem Design der Studie, der Variabilität der Daten und dem statistischen Testverfahren ergibt. Nach dem neuen aquatischen Leitlinienpapier der Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) soll die Teststärke als sog. % Minimum Detectable Difference (MDD) berichtet werden und es wird gefordert, dass eine Mikro-/ Mesokosmosstudie für mindestens acht potentiell empfindliche Arten ausreichend niedrige MDDs aufweist, ohne dieses Kriterium genauer zu definieren.

Wir präsentieren einen Vorschlag, wie dieses Kriterium quantifiziert und angewandt werden kann, um die Eignung einer Studie für die Ableitung regulatorisch akzeptabler Konzentrationen (RAC) zu beurteilen. Weiterhin zeigen wir, wie die MDDs bei der Effektbewertung und -klassifizierung auf der Basis von Stärke und Dauer der Effekte auf die einzelnen Taxa berücksichtigt werden können.

**Montag, 08.09.2014, 14:20 Uhr Physik Hörsaal IV**

### **C8 - Biological Impact of Perfluorooctanoic Acid (Pfoa) and Perfluorooctane Sulfonate (Pfos) on the Environment and the Consumer: Risk Assessment by Means of the Metabolic Signature in a Liver Cell Model**

Wache Sybille<sup>1</sup>, Klaus Failing<sup>2</sup>, Thorsten Stahl<sup>3</sup>, Hubertus Brunn<sup>4</sup>, Sybille Mazurek<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Veterinary Physiology and Biochemistry, University of Giessen

<sup>2</sup>Unit for Biomathematics, University of Giessen

<sup>3</sup>Hessian State Laboratory Wiesbaden

<sup>4</sup>Hessian State Laboratory Giessen

sybille.wache@vetmed.uni-giessen.de

Environmental chemicals may cause harm to both human and animal organisms in a number of ways, i.e. genotoxic and non genotoxic effects. The conversion rates of the different metabolic pathways of a cell represent the end product of all complex regulation mechanisms, interactions and external disturbances which take place on the DNA, RNA, and protein level of that cell. Consequently, the metabolic signature is a mirror of the physiological functions and physiological status of cells and a helpful tool to estimate the risk of certain chemicals to human and animal health. Here we investigated the effect of (PFOA) and (PFOS) on the metabolism of AML12 mouse liver cells. PFOA and PFOS belong to the group of perfluorinated compounds (PFCs) which are used in a wide variety of our items of daily use, i.e. anti-wetting and breathable clothes, wrappings for fast food or pans with nonstick coating. PFCs have been detected in drinking water, food as well as blood and organs of humans and animals. When added into the cultivation medium of AML12 cells both PFCs led to a dose dependent complete inhibition of cell proliferation. The IC50 value was 480 µM for PFOA and 270 µM for PFOS. The characterization of the glycolytic and glutaminolytic flux rates pointed out, that both PFOA and PFOS induced an inhibition of mitochondrial energy regeneration. Whereas in PFOS-inhibited cells in addition the glycolytic flux rate was inhibited, PFOA-inhibited AML12 cells increased their glucose and lactate conversion rates which indicates a metabolic counteraction or escape mechanism in PFOA-inhibited cells. Neither PFOS nor PFOA influenced urea production in the AML12 cells.

This work was supported by the Hessian Ministry of Environment, Energy, Agriculture and Consumer Protection.

**Montag, 08.09.2014, 14:40 Uhr Physik Hörsaal IV**



### **C9 - The promise of ecotoxicogenomics for detecting adverse contaminant effects in non-model species**

*Werner Inge, Connon Richard, Fischer Stephan, Schirmer Kristin  
Oekotoxzentrum Eawag-EPFL  
inge.werner@oekotoxzentrum.ch*

Ecotoxicology faces the challenge of assessing and predicting the toxic effects of a large number of chemical stressors on the environment on many different species. Technological advances, increasing mechanistic knowledge and species similarities of responses to chemicals at the molecular level now enable researchers to develop molecular biomarker tools for a wide range of species. Such ecotoxicogenomics-based endpoints, especially those at the transcriptome level, are becoming increasingly important for the detection of sublethal effects in both model and non-model aquatic species. Methods to measure gene expression can be adapted from model species to related non-model species, which is important as regulatory laws are often focused on resident, non-model species of local concern. In our studies, we were able to (i) identify relevant biomarker genes and (ii) show that quantifying expression levels of selected sets of biomarker genes allows an assessment of exposure to, and effects of, toxic chemicals, both in laboratory and field studies. Genomic assessments can yield useful site specific information, and can be linked to effects at higher level of biological organization. As more information becomes available “adverse outcome pathways” can be established, which will facilitate the integration of genomic endpoints into environmental risk assessment.

**Montag, 08.09.2014, 15:00 Uhr Physik Hörsaal IV**

### C10 - Wo geht's hin mit der Bioakkumulationsbewertung?

*Drost Wiebke<sup>1</sup>, Ulrich Jöhncke<sup>1</sup>, Caren Rauert<sup>1</sup>, Juliane Ackermann<sup>1</sup>, Gabriele Treu<sup>1</sup>, Christian Schlechtriem<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau*

*<sup>2</sup>Fraunhofer IME, Ecotoxicology, Schmallenberg*

*wiebke.drost@uba.de*

Für das Verständnis des Umweltverhaltens eines Stoffes ist die Bioakkumulation ein wichtiger Aspekt. In mehreren Bewertungsverfahren spielt sie daher eine zentrale Rolle. So stellt sie in der europäischen Chemikalienbewertung nach REACH beispielsweise einen der Hauptfaktoren im Rahmen der Identifizierung von Stoffen, die persistent, bioakkumulierend und toxisch (PBT) oder sehr persistent und sehr bioakkumulierend (vPvB) sind, dar. Die derzeitigen Bewertungsansätze, welche vorwiegend auf dem Verteilungsverhalten zwischen hydrophober und hydrophiler Phase ( $\log K_{OW}$ ) als Indikator für Bioakkumulation und dem Biokonzentrationsfaktor (BCF) als Standardkriterium zur Identifizierung bioakkumulativer Stoffe beruhen, sind jedoch nur eingeschränkt nutzbar. Der Einfluss aktiver Transportmechanismen oder spezifischer Struktureigenschaften, wie z.B. amphiphiler oder dissoziierender Stoffe, bleibt bei der Bioakkumulationsbewertung bislang unberücksichtigt. Obwohl sich das Bioakkumulationsverhalten eines Stoffes in terrestrischen, luftatmenden Organismen von aquatischen Lebewesen durchaus unterscheidet, sind Bioakkumulationsstudien derzeit weitgehend auf Fische beschränkt, und berücksichtigen somit hauptsächlich den Aufnahmeweg über die Kiemen (Biokonzentration). Die revidierte Testrichtlinie OECD 305 beschreibt auch einen Biomagnifikationstest, der die Bioakkumulation von Stoffen nach Aufnahme über die Nahrung untersucht. Es ist jedoch bislang unklar, inwiefern die Ergebnisse alternativer Testsysteme, in die Stoffbewertung einfließen können.

Alle diese Aspekte zeigen die Notwendigkeit, die Kriterien und Testsysteme für die Bewertung des Bioakkumulationspotentials von Stoffen weiterzuentwickeln.

Die Ergebnisse verschiedener vom Umweltbundesamt (UBA) finanzierter Forschungsprojekte und die im Rahmen des vom UBA und Fraunhofer IME organisierten Bioakkumulations-Workshops (Dessau, Juni 2014) erarbeiteten Empfehlungen werden vorgestellt.

**Montag, 08.09.2014, 15:50 Uhr Physik Hörsaal IV**

## **C11 - A stock-pollution approach to authorisation and restriction of PBT and vPvB chemicals under REACH**

Gabbert Silke<sup>1</sup>, Monika Nendza<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Wageningen University

<sup>2</sup>Analytisches Laboratorium, Luhnstedt

silke.gabbert@wur.nl

The European chemicals' legislation REACH [1] identifies chemicals as “substances of very high concern” (SVHC), inter alia, if they meet certain criteria as persistent, bioaccumulative and toxic (PBT), or as very persistent and very bioaccumulative (vPvB). SVHC included into Annex XIV can only remain on the market if the European Commission has granted an authorisation for a specific use. Companies who apply for such authorisation must submit a socio-economic assessment (SEA) documenting that expected positive impacts from the use of the chemical outweigh expected negative impacts for human health and the environment [2]. Since a SEA is a generic concept, it must be adapted adequately to reflect the structural patterns of the regulatory concerns at hand. The patterns of PBT and vPvB chemicals differ fundamentally from non-persistent chemicals in that they are stock pollutants [3, 4]. This means that their concentrations in ecosystems and humans accumulate over time. This, in turn, causes negative impacts and damage costs to increase as well. In addition, there is a significant risk that long-lasting environmental and health damages may become irreversible. As a consequence, a SEA – if it is meant to allow for a weighing of negative and positive impacts of PBT/vPvB use and removal – must be based on a profound analysis of stock effects. We will show for selected PBT and vPvB chemicals how stock pollution effects can be modelled. Furthermore, we will demonstrate how stock pollution effects – and possible long-term impacts – depend on the interplay between emissions and environmental fate, and the chemical's decay. Finally, we will discuss the implications of stock pollution effects for the authorisation and restriction of PBT/vPvB chemicals in REACH.

### References:

[1] CEC (2006) “Regulation (EC) No. 1907/2006 of the European Parliament and the Council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), establishing a European Chemicals Agency, amending Directive 1999/45/EC and repealing Council Regulation (EEC) No. 793/93 and Commission Regulation (EC) No 1488/94 as well as Council Directive 76/769/EEC and Commission Directives 91/155/EEC, 93/67/EEC, 93/105/EC and 2000/21/EC.” <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:396:0001:0849:EN:PDF>.

[2] European Chemical Agency (ECHA) (2011) “Guidance on the preparation of socio-economic analysis as part of an application for authorization.” Guidance document ECHA-11-G-02-EN, January 2011, ECHA, Helsinki, Finland.

[3] Gabbert, S., Nendza, M. (2014): “Authorisation of chemicals in REACH. A stock-pollution approach to assessing impacts of persistent chemicals in a socio-economic analysis.” Final project report , project performed for the Luxembourg Environment Agency.

[4] Gabbert, S., Weikard, H.-P. (2010): „A Theory of Chemicals Testing and Regulation.” Natural Resources Forum 34(2), 155-164.

**Montag, 08.09.2014, 16:10 Uhr Physik Hörsaal IV**

### **C12 - Klassifizierung von toxischen Wirkungen für QSARs: unspezifische Basistoxizität vs. spezifische Wirkungen**

Nendza Monika<sup>1</sup>, Martin Müller<sup>2</sup>, Andrea Wenzel<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Analytisches Laboratorium AL-Luhnstedt

<sup>2</sup>Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie IME, Schmallenberg  
nendza@al-luhnstedt.de

Die akute aquatische Toxizität von chemischen Stoffen kann zuverlässig mit QSARs abgeschätzt werden wenn die Substanzen lediglich über unspezifische Basistoxizität verfügen. Für Stoffe mit spezifischen Wirkungen sind QSARs nur eingeschränkt erfolgreich. Um dennoch QSARs möglichst effizient zur Abschätzung der akuten aquatischen Toxizität von Chemikalien, und damit zur Einsparung von Tierversuchen, einsetzen zu können, ist die Unterscheidung von chemischen Stoffen mit unterschiedlichen toxischen Wirkweisen (mode of action: MOA) obligatorisch.

Das Konzept der funktionellen Ähnlichkeit kombiniert Toxikologie (welche Interaktionen sind die Auslöser von welchen Wirkungen in welchen Spezies unter welchen Expositionsbedingungen) mit chemischer Expertise (welche Teile der chemischen Struktur und welche physiko-chemischen Eigenschaften eines Stoffes sind an welchen Interaktionen mit biomolekularen Targets beteiligt). Ziel ist die valide Identifizierung möglichst vieler Substanzen mit unspezifischer Basistoxizität, deren akute Fischtoxizität mit ausreichender Genauigkeit aus ihrem  $\log K_{OW}$  berechnet werden kann.

Ein schrittweises Vorgehen erlaubt über 50% der Stoffe in der EPA Fathead Minnow Acute Toxicity Database (EPAFHM) zuverlässig als basistoxisch zu klassifizieren. Dabei werden zunächst etablierte Strukturalarme geprüft, die auf spezifische Wirkungen mit erhöhter Toxizität hinweisen. Im zweiten Schritt werden chemische Attribute, z.B. Verhaar Klassifizierungen, und physiko-chemische Parameter zur Identifizierung von Stoffen mit Wirkungen auf dem sog. Narkose-Level verwendet. Der Ansatz minimiert falsch negative Befunde mit einer Sensitivität von 96.3% und bietet die Option mehr als 50% der akuten Fischttests durch valide QSAR Abschätzungen zu ersetzen.

Funktionelle Ähnlichkeiten können weiterhin die toxikologische Klassifizierung von Chemikalien in unterschiedlichen Spezies unterstützen. Toxizitätsprofile der Wirkungen auf Fische, Daphnien und Algen offenbaren spezifische Targets und erlauben, speziell für Substanzen mit multiplen MOAs, die jeweils sensitivste Spezies zu identifizieren.

#### Quellen:

Nendza M, Müller M, Wenzel A. 2014. Discriminating toxicant classes by mode of action: 4. Baseline and excess toxicity. SAR and QSAR in Environmental Research 04/2014; DOI:10.1080/1062936X.2014.907205.  
Russom CL, Williams CR, Stewart TW, Swank AE, Richard AM. DSSTox EPA Fathead Minnow Acute Toxicity Database (EPAFHM), [http://www.epa.gov/nccit/dsstox/sdf\\_epafhm.html](http://www.epa.gov/nccit/dsstox/sdf_epafhm.html) (downloaded Nov, 25, 2013).

**Montag, 08.09.2014, 16:30 Uhr Physik Hörsaal IV**



# Vorträge



Fortschritte in der Umweltanalytik



## **D1 - Normung von Umweltanalysenverfahren – Bürokratie oder Hilfe für den Anwender?**

*Schmitz Franz*

*Landesbetrieb Hessisches Landeslabor*

*franz.schmitz@lhl.hessen.de*

Für eine wirkungsvolle Überwachung der Medien Wasser, Boden, Luft verlangen Staat und Auftraggeber "richtige", wiederholbare, vergleichbare und justiziable Analysenergebnisse. Von der Analytik wird erwartet, dass sie diese Anforderungen durch Anwendung genormter Verfahren erfüllt. Der Staat regelt im Rahmen der Abwasseranlagenüberwachung, dass genormte Verfahren einzusetzen sind; er betreibt keine eigene Normung, sondern beauftragt damit Normungsinstitutionen. DIN Normen entlasten somit den Staat bei der Gesetzgebungstätigkeit.

Vor Gericht haben Normen den Status eines Sachverständigengutachtens. Die Anbindung einer Analytiknorm an eine Rechtsvorschrift klärt somit die Frage nach dem rechtsmittelfesten Analysenbefund. Der Anwender eines alternativen Analysenverfahrens geht das hohe Risiko ein, im Streitfall vor Gericht zu unterliegen.

Genormte Verfahren sind validierte Verfahren, diese können ohne zusätzlichen experimentellen Aufwand in Labor-Akkreditierungsverfahren gemäß DIN EN ISO 17025 integriert werden.

Die Normung von wasseranalytischen Verfahren erfolgt heute überwiegend in ISO-Arbeitskreisen des Technischen Komitees 147 Water Quality (ISO TC 147), deren Arbeiten von nationalen Spiegelgremien begleitet werden. Die IC-Arbeitskreise leitet der Autor. ISO-Normen können bei Bedarf in das europäische Normenwerk CEN und somit in das DIN Normenwerk überführt werden.

Der Vortrag befasst sich mit der Normung. Am Beispiel eines Ionenchromatographie-Verfahrens (IC) wird der Aufbau einer DIN EN ISO Norm erläutert. Auf Grundlage der Auswertung von nationalen Zulassungsringversuchen wird die Anwendung von IC-Verfahren in deutschen Laboratorien abgeschätzt.

**Montag, 08.09.2014, 14:00 Uhr Physik Hörsaal III**

### **D2 - Neue Verfahren der Micro-Extraktion und deren technische Umsetzung für Anwendungen der Umweltanalytik**

*Hein Dietmar*

*PAS Technology Deutschland GmbH*

*dietmar.hein@pas-tec.com*

Die Dünnschicht-Mikroextraktion (TFME) ermöglicht eine schnelle und empfindliche Extraktion organischer Substanzen aus flüssiger Matrix ohne weitere Probenvorbereitung mit anschließender GC-MS oder LC-MS Analytik. Durch die Adaption des Verfahrens auf 96er Deep-Well Plates ist ein sehr hoher Probendurchsatz (ca. 2 Minuten/Probe) gewährleistet. Alternativ ist die Möglichkeit gegeben, durch den Einsatz entsprechender Hardware auch im Feld aus Oberflächenwässern zu extrahieren. Durch die anschließende Quantifizierung mit spektrometrischer oder chromatografischer Verfahren im Feld oder im Labor lassen sich auf einfache Art Nachweisgrenzen im ppt – ppm Bereich erzielen.

Das NeedleTrap Verfahren eröffnet neue Möglichkeiten in der Analytik flüchtiger organischer Verbindungen. Diese schnelle, einfach zu handhabende und empfindliche Mikro-Extraktionsmethode erlaubt die Anreicherung von VOC mit anschließender GC/GC-MS Analyse für alle typischen Anwendungen der VOC-Bestimmung im ppt bis ppm Bereich. Die einfache Handhabung bei der Probenahme erlaubt eine schnelle und genaue Extraktion flüchtiger Verbindungen aus gasförmiger Matrix. Da die thermische Desorption in jedem Split/Splitlos-Injektor erfolgen kann, ist keine aufwendige und teure Hardware notwendig. Mobile Probenahmekoffer und Desorptionsmöglichkeiten im Feld werden vorgestellt.

Beide Verfahren werden ausführlich vorgestellt und die technische Realisierung der Verfahren an praktischen Beispielen erörtert.

**Montag, 08.09.2014, 14:20 Uhr Physik Hörsaal III**



## D3 - Massenspektrometrie-basierte in situ- und bildgebende Methoden in der Umweltanalytik

Guenther Sabine<sup>1</sup>; Gerbig S.<sup>1</sup>; Schäfer K.-C.<sup>1</sup>; Berisha A.<sup>1</sup>; Römpf A.<sup>1</sup>; Brunn H.<sup>2</sup>; Spengler B.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Justus-Liebig-University Gießen,

<sup>2</sup>Landesbetrieb Hessisches Landeslabor, Gießen

ge1322@uni-giessen.de

Die direkte chemische Analyse von Proben ohne aufwendige Probenpräparation rückt immer mehr in den Fokus der Forschung im Bereich der Lebensmittel-, Bedarfsgegenstands- und Umweltanalytik, da sie einen wichtigen Schritt in Richtung einer schnellen vor-Ort-Analytik darstellt. Eine Möglichkeit zur direkten chemischen Analyse bietet sich durch die Kombination der Massenspektrometrie (MS) mit ambienten Ionisierungsmethoden wie der Desorptions-Elektrospray-Ionisation (DESI), DART (Direct analysis in real time), der Niedertemperatur-Plasma-Ionisation (LTP) oder der Laserdesorptions-Elektrospray-Ionisation (LD-ESI). Diese Ionisierungsmethoden erlauben die Analyse von polaren, nicht-flüchtigen bis hin zu unpolaren, flüchtigen Substanzen in festen und flüssigen Proben unter Umgebungsbedingungen. In Kombination mit hochauflösenden leistungsfähigen Massenspektrometern erlauben sie die zuverlässige, qualitative Parallel-Analyse einer Vielzahl von Stoffen.

In dieser Arbeit wurden Methoden basierend auf der ambienten hochauflösenden Massenspektrometrie (DESI-MS, LTP-MS und LD-ESI-MS) für die Lebensmittel-, Bedarfsgegenstands- und Umweltanalytik entwickelt. Im Fokus der Lebensmittelanalytik standen Pestizidrückstände und Mykotoxine. Mittels DESI-MS wurde eine Nachweisgrenze im mg/kg-Bereich für verschiedene Pestizide in Lebensmittelhomogenaten und -extrakten ohne vorherige chromatographische Trennung erreicht. Mittels bildgebender DESI-MS wurde die Verteilung von Kontakt- und systemischen Pestiziden in Lebensmitteln und Nutzpflanzen untersucht. Weiterhin konnte das Mykotoxin Deoxynivalenol in mit *Fusarium graminearum* infizierten Weizenkörnern mittels LD-ESI MS ohne Probenvorbereitung nachgewiesen werden. Im Fokus der Bedarfsgüteranalytik standen Phthalate in Spielzeug und Lebensmittelverpackungen. Hier konnten Nachweisgrenzen im Bereich von 0.05%w (Grenzwert: 0.1%w) durch die DESI-MS erreicht werden. Die Genauigkeit der Quantifizierung, die direkt von der Probenoberfläche erlangt wurde, lag bei  $\pm 2$  % des Ist-Wertes. Weiterhin konnten allergene Duftstoffe in Raumerfrischern durch LTP-MS unmittelbar detektiert und identifiziert werden. Im Bereich der Umweltanalytik wurden Bodenproben auf Erdölverunreinigung und Pestizidrückstände untersucht. Mittelfristig sollen die entwickelten Methoden an einem miniaturisierten transportablen Massenspektrometer etabliert werden, welches zurzeit getestet und für die Anwendung angepasst wird. Erste Messungen zeigen, dass die analytische Leistungsfähigkeit des Gerätes für diese Anwendungen hinreichend gegeben ist, so dass Feldversuche in naher Zukunft durchgeführt werden können.

**Montag, 08.09.2014, 14:40 Uhr Physik Hörsaal III**

### D4 - High Performance Mass Spectrometer with MS/MS Capability for In-situ Analytics

Lang Johannes<sup>1</sup>, W. Lippert, W. Pläß, T. Dickel, H. Geissel, C. Scheidenberger, M. Yavor  
<sup>1</sup>Il. Phys. Inst. / JLU Giessen  
johannes.lang@physik.uni-giessen.de

Mass Spectrometry is a common tool in environmental toxicology and chemistry. So far, high performance mass spectrometers are only available in laboratory environment, while in-situ devices are limited in performance. A new class of mobile multiple-reflection time-of-flight mass spectrometer (MR-TOF-MS) allows for both: highest performance and in-situ capability. The instrument makes use of a folded flight path and delivers high mass resolving power ( $R_m > 300\,000$ ) and high accuracy ( $\delta m/m < \text{ppm}$ ). It is equipped with an atmospheric pressure ion inlet system and thus compatible to various ambient ion sources (e.g. (nano-) electrospray, desorption electrospray) and to chromatographic methods. First measurements have demonstrated distinct mass spectra with a substance quantity of  $10^{-12}$  g only and a repetition rate of  $> 1000$  Hz. Different species have been successfully measured and investigated ranging from atomic elements to larger molecules ( $m \gg 1000$  u). The compact setup ( $\sim 0.8 \text{ m}^3$ ) allows for easy transportation and the robust technique ensures quick and high performance measurements in the field. After all, it is an ideal tool to identify in-situ environmental agents, check for certain metabolites, perform non-targeted analytics and investigate quick temporal transformations. Further, it offers MS/MS experiments by a new ion retrapping method with highest precursor selection and can deliver an additional level of information.

The analytical potential of the device is going to be exploited in coming applications from clinical to environmental studies, such as waste-water monitoring at hotspots by means of solid phase extraction and direct detection from aqueous solution.

The overall concept, capabilities and latest results will be presented, as well as the operation of the instrument will be demonstrated.

**Montag, 08.09.2014, 15:00 Uhr Physik Hörsaal III**

### **D5 - Empfindliche PAK Analytik mittels Gaschromatographie-Atmosphärendruck-Laserionisierungs-Flugzeitmassenspektrometrie (GC-APLI-MS)**

*Achten Christine<sup>1</sup>, Stader C., Beer F.T.*

*<sup>1</sup>Institut für Geologie und Paläontologie - Angewandte Geologie, Universität Münster  
achten@uni-muenster.de*

Aufgrund der toxischen Eigenschaften vieler polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) sowie häufig auftretender geringer Konzentrationen in den unterschiedlichen Umweltmatrizes ist eine äußerst empfindliche Messmethode von Interesse. Mittels eines KrF Excimer-Lasers (248 nm Wellenlänge) zur Ionisierung bei Atmosphärendruck (APLI) wurde eine Methode basierend auf Gaschromatographie (GC) und Flugzeitmassenspektrometrie (TOF-MS) anhand eines 40-PAK Standards entwickelt. Verglichen mit herkömmlicher GC-MS-Analytik ermöglicht die GC-APLI-MS-Methode Nachweise der PAK, die etwa um den Faktor 1.000 niedriger sind. Damit steht eine neuartige, äußerst empfindliche Analysenmethode für aromatische Zielsubstanzen zur Verfügung. Unterschiedliche gemessene Umweltproben, wie z. B. Feinstaubfraktionen, die über sehr kurze Zeiträume gesammelt wurden oder Proben aus Bioakkumulationstests demonstrieren das Potential der Methode.

**Montag, 08.09.2014, 15:50 Uhr Physik Hörsaal III**

### **D6 - Entwicklung und Anwendung verschiedener wirkungsbezogener Analysemethoden in Kombination mit der Dünnschichtchromatographie**

*Weiß Stefan C.<sup>1</sup>, Nicole Jung, Wolfgang Schulz, Wolfgang K. L. Ruck, Walter H. Weber, Rudi Winzenbacher*

*<sup>1</sup>Zweckverband Landeswasserversorgung  
Weiss.S@lw-online.de*

Die Infiltration von anthropogenen organischen Spurenstoffen stellt ein potentielles Risiko der Wasserressourcen für die Trinkwasserproduktion dar. Mit der Analyse dieser Stoffe und deren Abbauprodukte ist die Einzelstoffanalytik überfordert. Eine Alternative stellt die Untersuchung mit der Wirkungsbezogenen Analytik (WBA) dar. Unter WBA wird die Kopplung eines chromatographischen Trennverfahrens mit einem biologischen Testsystem verstanden.

Bei der Hochleistungsdünnschichtchromatographie (HPTLC) werden Substanzen mit einem Fließmittel getrennt, das sich mit Hilfe der Kapillarkraft über die HPTLC-Platte bewegt. Mit der automatisierten Mehrfachentwicklung (AMD) ist eine Gradientenelution, vergleichbar mit der HPLC, möglich. Die Substanzen können über ein weites Polaritätsspektrum getrennt werden. Da nach der chromatographischen Entwicklung die Substanzen lösemittelfrei auf der Platte vorliegen, ist diese Trenntechnik besonders für wirkungsbezogene Untersuchungen geeignet. Die Kombination der HPTLC mit einem wirkungsbezogenen Detektionssystem erlaubt es, die Wirkung einzelner Fraktionen einer Probe zu betrachten.

Bislang existieren nur wenige HPTLC-WBA-Methoden für die Routine. Daher wurden neben dem Biolumineszenz-Hemmtest (*Aliivibrio fischeri*, gram-negativ), der *Bacillus subtilis*-Hemmtest (gram-positiv), der Acetylcholinesterase-Hemmtest und der umu-Test (*Salmonella enterica* subsp. *enterica* TA1535/psk 1002, bislang ohne S9-Aktivierung) als weitere WBA-Methoden optimiert bzw. entwickelt. Damit ist es möglich chromatographisch aufgelöste Umweltproben auf Basistoxizität, auf antibiotische Wirkung, auf Neurotoxizität und auf Gentoxizität zu untersuchen.

Anhand ihrer Wirkung lassen sich mit den verschiedenen Methoden auch Substanzen detektieren, die bislang bei der Untersuchung nicht berücksichtigt wurden. Zudem lässt sich anhand des Wirkungsmusters eine zeitliche Veränderung einer Probenahmestelle oder eine räumliche Veränderung einer Altlast erkennen. Damit kann die WBA als ergänzende Untersuchungsmethode in der Umweltanalytik eingesetzt werden.

Die Anwendung der verschiedenen WBA-Methoden soll am Beispiel von Deponiesickerwasserproben dargestellt werden. Zonen, die eine Wirkung zeigen, werden anschließend mit einem HPLC-QTOF/MS untersucht. Dazu werden die entsprechenden Substanzen von einer parallel entwickelten HPTLC-Platte extrahiert und anhand der exakten Masse bzw. anhand von MS/MS-Experimenten identifiziert.

**Montag, 08.09.2014, 16:10 Uhr Physik Hörsaal III**

## **D7 - Bewertung biologischer Abwasserreinigungsverfahren mittels „Nontarget“-Analytik**

*Nürenberg Gudrun<sup>1</sup>, Arne Wick, Uwe Kunkel, Thomas Ternes*

*<sup>1</sup>Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG)*

*Nuerenberg@bafg.de*

Die Entfernung organischer Mikroverunreinigungen, wie z.B. Arzneimittel oder Biozide, ist eine wichtige Bewertungsgrundlage für die Reinigungsleistung von Kläranlagen. Zu diesem Zweck verwendete Monitoring-Kampagnen beziehen sich zurzeit in der Regel auf eine limitierte Anzahl ausgewählter Substanzen („Target“-Analytik). Der Umfang der Target-Substanzen ist durch die verwendeten Messmethoden, welche oft nur 50-100 Substanzen innerhalb einer Messung erfassen können, limitiert. Zudem existieren auch nur für einen Bruchteil der mehr als 10.000 im Abwasser vorkommenden Mikroverunreinigungen analytische Methoden, die eine Quantifizierung in Spurenkonzentrationen ermöglichen. Insbesondere die Identifizierung und Quantifizierung von Transformationsprodukten (TPs), die während der Abwasserreinigung entstehen, stellen neue Herausforderung an die Analytik dar. Daher sind neue Ansätze notwendig, die eine Erfassung und Bewertung einer möglichst großen Anzahl an Verbindungen erlauben.

Die „Nontarget“-Analytik ist eine innovative Methode für ein solches umfassenderes Monitoring- und Bewertungskonzept. Dabei werden im Gegensatz zur „Target“-Analytik, bei der schon im Vorfeld die in einer Probe zu untersuchenden Mikroverunreinigungen festgelegt sind, möglichst viele (organische) Substanzen in einem definierten Polaritäts- und Massenbereich erfasst, ohne diese im Detail zu identifizieren/kennen. Für die Charakterisierung und Bewertung von Prozessen wie der biologischen Abwasserreinigung ist es wichtig, statistisch auswertbare Kenngrößen heranzuziehen. Im Fall eines „Nontarget Ansatzes“ können dieses z.B. Anzahl und Intensitäten von erfassten Substanzen während verschiedener Stufen der Abwasserreinigung sein. Die technische Umsetzung der „Nontarget“-Analytik erfolgte mittels hochauflösender Massenspektrometrie mit einer vorgeschalteten chromatographischen Trennung (HPLC-HRMS).

Das entwickelte Bewertungskonzept wurde für eine Pilotkläranlage, die aus unterschiedlichen aeroben und anaeroben Reaktoren besteht, getestet. Dazu wurden über einen Zeitraum von mehreren Monaten Mischproben genommen und die jeweilige Prozesseffizienz mittels „Nontarget“-Analytik charakterisiert. Die Anzahl der erfassten Komponenten nach den verschiedenen Behandlungsprozessen unterschied sich nur geringfügig. Allerdings konnte mittels Hauptkomponenten-analyse gezeigt werden, dass in den aeroben Reaktoren andere TPs entstehen als in anaeroben Reaktoren. Zudem wurde ersichtlich, dass es durch gekoppelte aerobe/anaerobe Prozesse zu einer Minimierung der Intensitäten der Substanzen und somit höchstwahrscheinlich auch einer Verringerung der Konzentrationen der Mikroverunreinigungen kam. Diese ersten „Nontarget“-Ergebnisse verdeutlichen, dass eine anaerobe Nachbehandlung von konventionell (= aerob) behandeltem Abwasser zu einer verbesserten Transformations- und Abbaueffizienz von organischen Substanzen führen kann.

**Montag, 08.09.2014, 16:30 Uhr Physik Hörsaal III**

# Vorträge

 Chemikalienabbau



## E1 - Dehalogenierung von Hexachlorbenzol durch Pd(0)-Nanopartikel

*Böhm Leonard<sup>1</sup>, Larissa Neumann<sup>1,2</sup>, Michael Bunge<sup>2</sup>, Rolf-Alexander Düring<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Institut für Bodenkunde und Bodenerhaltung, Justus-Liebig-Universität Gießen*

*<sup>2</sup>Institut für Angewandte Mikrobiologie, Justus-Liebig-Universität Gießen*

*Leonard.Boehm@umwelt.uni-giessen.de*

Als persistenter organischer Schadstoff (POP) ist Hexachlorbenzol (HCB) persistent, bioakkumulativ und toxisch. Aufgrund einer geringen physiko-chemischen Degradierung und eines langsamen mikrobiellen Abbaus verbleibt HCB über Jahrzehnte in der Umwelt.

Metall-Nanopartikel wie z. B. Eisen und Palladium können unter reduktiven Bedingungen die vollständige Dehalogenierung von HCB katalysieren. Die durch Nanopartikel katalysierte Dehalogenierung von POPs soll im Rahmen der Remediation/Abwasserbehandlung Anwendung finden.

Trotz einer Wasserlöslichkeit von lediglich ca.  $6 \mu\text{g L}^{-1}$  wurden die meisten Studien mit HCB-Konzentrationen im  $\text{mg L}^{-1}$ -Bereich durchgeführt. Die verwendeten Pd(0)-Konzentrationen lagen häufig im  $\text{g L}^{-1}$ -Bereich und stehen damit nicht für eine effiziente Nutzung des Edelmetalls. In dieser Studie wurde die Dehalogenierung von  $3 \mu\text{g L}^{-1}$  HCB in Gegenwart sehr geringer Pd(0)-Konzentrationen ( $\mu\text{g L}^{-1}$ -Bereich) untersucht. Verwendet wurden neuartige, mittels Laserablation hergestellte Pd(0)-Partikel. Die Versuche wurden in einem Mikroreaktionssystem (10 mL) unter anoxischen Bedingungen durchgeführt ( $\text{H}_2$  als Elektronendonator). HCB und dessen Abbauprodukte wurden mittels SPME-GC/MS detektiert. Die Größe der Nanopartikel wurde mittels nanoparticle tracking analysis (NTA) geprüft.

Mehr als 95 % des HCBs wurden innerhalb von Minuten vollständig dehalogeniert und konnten als unchloriertes Benzol nachgewiesen werden. Aufgrund der schnellen Reaktionskinetik konnten keine Zwischenprodukte nachgewiesen werden. Der Dehalogenierungsprozess ließ sich jedoch unter gehemmten Reaktionsbedingungen verlangsamen. Dies ermöglichte die Detektion von geringer chlorierten Zwischenprodukten und damit die Aufklärung des Dehalogenierungsweges.

Mit der verwendeten Methode lässt sich das Dehalogenierungspotential verschiedener Nanopartikel relativ einfach prüfen. Mit dem Dehalogenierungspotential steht ein weiterer Parameter zur Charakterisierung von Nanopartikeln zur Verfügung.

Die Identifizierung der Abbauprodukte trägt zum Verständnis der grundlegenden Prozesse der durch Nanopartikel katalysierten Dehalogenierung bei.

**Montag, 08.09.2014, 15:50 Uhr Physik Hörsaal II**

## E2 - Potential und Grenzen von Pd-Katalysatoren für die Wasserreinigung

*Mackenzie Katrin<sup>1</sup>, D. Comandella<sup>1</sup>, F.-D. Kopinke<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>UFZ - Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung Leipzig, Department für Technische Umweltchemie*

*katrin.mackenzie@ufz.de*

Es kommt nicht von ungefähr, dass Nanopartikel in den letzten Jahren ein stetig wachsendes Interesse in vielen Bereichen der Forschung und praktischen Anwendung gefunden haben. Dies gilt auch für den Bereich der Umwelttechnologien. Nanopartikel bieten eine Reihe von attraktiven Vorteilen, die gern für die Zielanwendungen ausgenutzt würden. Bedingt durch die hohe äußere Partikeloberfläche weisen sie als Katalysatoren oder Reagenzien eine höhere spezifische Aktivität als die Bulkmaterialien auf, Stofftransport-Widerstände in Wasser werden vernachlässigbar gering und damit Reaktionsgeschwindigkeiten hoch.

Für die Abwasserreinigung gelten aber ganz andere Zielsetzungen, die sich im Partikeldesign niederschlagen müssen. Die Prozesse sollen schnell, effektiv und vor allem ressourcen- und energieschonend sein – und: die Katalysatoren müssen eine akzeptable Lebensdauer aufweisen. Ziel unserer Arbeiten war es, Pd-Nanokatalysatoren für die selektive Dehalogenierungsreaktionen zu entwickeln, die gegebenenfalls mit Hilfe der Magnetoseparation aus dem gereinigten Wasser entfernbar sind. Hier stehen eine hohe Reaktivität, Robustheit und die sichere Abtrennbarkeit der Partikel aus dem Wasser im Vordergrund, so dass auch die Regenerierung und das Katalysatorrecycling möglich werden.

Palladium-Kolloide und -Cluster auf verschiedenen Trägermaterialien, wie Nano-Magnetit, haben bereits gezeigt, dass Palladium eine extreme hohe intrinsische katalytische Aktivität für Hydrodechlorierungsreaktionen besitzt. Dennoch findet man nur wenige Beispiele aus der Praxis der Wasserbehandlung, in denen Pd-Katalysatoren erfolgreich zum Einsatz kamen. Der Grund dafür ist die hohe Empfindlichkeit von ungeschütztem Pd gegenüber zahlreichen Katalysatorgiften, die unter realen Einsatzbedingungen zu einer schnellen Katalysatordeaktivierung führen. Aus diesem Grund ist das Partikeldesign auf einen zuverlässigen und langzeitstabilen Schutz von Pd-Katalysatoren gerichtet. Die Partikel werden mit dünnen Polymerschichten versehen, die sowohl die meisten Wasserinhaltsstoffe abschirmen als auch den Pd-Austrag in die Umwelt verhindert. Dazu kommt, dass die hydrophoben Schichten die Schadstoffe am Reaktionszentrum anreichern und es so zu einem Wechselspiel zwischen Sorption und Reaktion kommt.

Ziel der Präsentation ist es, das wahre Potenzial und die Grenzen von Pd-Nanokatalysatoren für die Wasserreinigung zu diskutieren. Beispiele für den Schutz der Katalysatoren und ihr Langzeitverhalten werden vorgestellt.

**Montag, 08.09.2014, 16:10 Uhr Physik Hörsaal II**



## E3 - Long-term fate of chemicals in soil

Schäffer Andreas<sup>1</sup>, Anne Berns, Andrea Breitschwerdt, Philippe Corvini, Tanya Ertunc, Rong Ji, <sup>1</sup>Thorsten Junge, Matthias Kästner, Timm Klausmeyer, Anja Miltner, Karolina Nowack, Patrick Riefer, Burkhard Schmidt, Jan Schwarzbauer  
RWTH Aachen University  
[andreas.schaeffer@bio5.rwth-aachen.de](mailto:andreas.schaeffer@bio5.rwth-aachen.de)

Xenobiotics in soil undergo transport, binding and degradation processes that depend on the physicochemical properties of the substance and the soil, and on environmental conditions. We will report on the mechanism of degradation and binding of chemicals in soil with a focus on their long-term fate and bioavailability. If isotope labelled compounds are used to establish a mass balance of their fate in soil, combustion of the thoroughly extracted soil usually reveals a third component beside extractable and volatile incl. mineralized residues, i.e., so called non-extractable residues (NER). NER vary in the amount that is formed and in the type of binding (covalent vs entrap-ped) but most often nothing is known on the chemical structures of NER and the potential for long-term release and bioavailability to plants and soil organisms. As examples of this general environmental issue we will present data on the fate of various chemical compounds.

If bacteria use pollutants as carbon source, they will incorporate the pollutant-derived carbon into their biomass which later will be stabilized in soil organic matter and thus contributes to NER formation. This has been demonstrated in studies on the biodegradation of several isotope labeled pesticides and pharmaceuticals in soil, where the contribution of microbial biomass residues to NER in soil was quantified. The high amount of label found in biomolecules (fatty acids, amino acids) indicated that large amounts of NER of readily degradable chemicals are of biogenic origin. However, NER of persistent xenobiotics contain also immobilized parent compounds or their primary metabolites. Examples and a scheme for the environmental risk assessment of NER differentiating xenobiotic, either entrapped (type I) or covalently bound (type II), and biogenic residues (type III) will be presented.

Risk assessment of a chemical in soil considers the formation of NER as a process of irreversible binding to soil; such residues are defined as not bioavailable. However, as shown in the examples of the lecture, xenobiotic NER formation may be considered as long-term stabilization of a chemical in soil from which parts may be released. It is reasonable to assume that all chemicals, e.g., multiple pesticides applied to an agricultural field during years, will form NER to various extents leading to complex mixtures of pollutants and their transformation products. We therefore propose that the environmental risk assessment of chemicals should consider not only dissipation half lives (DT<sub>50</sub>) due to degradation and formation of NER; rather the potential subsequent release of non-extractable parent substances and metabolites should be taken into account.

**Montag, 08.09.2014, 16:30 Physik Hörsaal II**

### **E4 - Kinetics and equilibrium study of the adsorption of metals on modified kaolinite clay**

*Olu-Owolabi Bamidele I.<sup>1</sup>, Alimoh H. Alabi<sup>1</sup>, Leonard Böhm<sup>2</sup>, Rolf-Alexander Düring<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>Department of Chemistry, University of Ibadan, Ibadan, Nigeria,*

*<sup>2</sup>Institute of Soil Science and Soil Conservation, Justus-Liebig-Universität Gießen  
helenalabie3@yahoo.com*

Clays modified with biosorbents are promising adsorbents for the removal of heavy metals from aqueous solution. This is due to their unique properties and the fact that they are environmentally friendly. In this study hybrid kaolinite clays were obtained by the modification of kaolinite with *Carica papaya* seeds and pine cone, respectively. The effects of various operating parameters such as solution pH, sorbate concentration, temperature, and time on the adsorption of metal ions (Pb (II), Cu (II) and Cd (II)) on the hybrid clays were examined.

Results showed that the basic structural lattice of the kaolinite was unaffected by the hybridization but an apparent reduction in the surface area (BET N<sub>2</sub>) of the modified/hybrid clays was observed. Highest adsorption was obtained at pH 5 for Pb (II) and pH 4 for Cu (II) and Cd (II). The adsorption equilibria were reached earlier in the hybridized clays (180 min) as compared to the pure clays (540 min). The equilibrium data fitted Freundlich isotherms implying that the surfaces of the adsorbents are heterogeneous. Kinetic studies indicated that the adsorption followed pseudo-second order kinetics and the intra-particle diffusion model revealed that the adsorption processes were mainly a surface phenomenon. Results indicated spontaneous adsorption of the metal ions on the kaolinite and modified kaolinite.

Modification of kaolinite increased the clay's adsorption potential for Pb(II), Cu(II) and Cd(II) ions in aqueous solutions by over 45 and 95% for *Carica papaya* seed and pine cone modified kaolinite, respectively.

**Mittwoch, 10.09.2014, 8:30 Uhr Physik Hörsaal II**

## E5 - Die abiotische Hydrolyse – Experiment vs. Modell

*Hirte Kristin<sup>1</sup>, Bettina Seiwert, Gerrit Schüürmann, Thorsten Reemtsma*

*<sup>1</sup>Department Analytik, Department Ökologische Chemie, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung (UFZ), Leipzig  
kristin.hirte@gmx.de*

Die Hydrolyse ist neben der Photolyse, Redoxreaktionen und dem mikrobiellen Abbau eine sehr wichtige Transformationsreaktion, der Chemikalien in der Umwelt unterliegen, da Wasser als Reaktionspartner in der Umwelt ubiquitär vorhanden ist. Durch die starke pH- und Temperaturabhängigkeit ist die experimentelle Untersuchung der Kinetik und der entstehenden Hydrolyseprodukte allerdings sehr aufwendig. Daher wurden Modelle entwickelt, die diese anhand der Struktur einer Chemikalie vorhersagen (z.B. HYDROWIN [1], Hydrolysis simulator [2]).

Die Hydrolyse einer Beispielverbindung – des Antibiotikums Amoxicillin – wurde bei verschiedenen pH-Werten und Temperaturen mittels UPLC-QTOF-MS experimentell untersucht. Die anschließende Auswertung der Reaktionskinetik und der Transformationsprodukte ergab, dass nicht nur die Geschwindigkeit des Amoxicillin-Abbaus pH- und temperaturabhängig ist, sondern auch das Produktspektrum. Die Hydrolyse eröffnet eine Vielzahl unerwarteter Folgereaktionen und je nach pH-Wert verläuft die Reaktion entlang verschiedener Pfade. Es konnten zahlreiche Produkte identifiziert werden.

Ein Vergleich der Hydrolyse-Halbwertszeiten mit Modellvorhersagen zeigte, dass das Modell HYDROWIN starke Defizite aufweist. Auch eine Gegenüberstellung von Experiment und Produktsimulator machte deutlich, dass Modelle in diesem Bereich bei weitem noch nicht in der Lage sind, Experimente zu ersetzen.

Zur Verbesserung dieser Modelle ist es notwendig, eine größere Datengrundlage zu schaffen, auf der die Modellierung erfolgen kann, d.h. die Abbaupfade verschiedenster Chemikalien zu untersuchen. Nur die Anwendung entsprechend aufwendiger Analysemethoden wie der hochauflösenden Massenspektrometrie kann durch Detektion und Identifizierung der Hydrolyseprodukte und der Folgeprodukte solche Reaktionskaskaden sichtbar und verstehbar machen.

Quellen:

[1] US EPA (2010). Estimation Programs Interface Suite™ for Microsoft® Windows, HYDROWIN v2.00. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA.

[2] Laboratory of Mathematical Chemistry (LMC), Hydrolysis simulator, Version 3.2, Bourgas, Bulgarien.

**Mittwoch, 10.09.2014, 8:50 Uhr Physik Hörsaal II**

### E6 - Rascher Abbau des Herbizids Glyphosat im eutrophen Greifensee im Sommer

Huntscha Sebastian<sup>1</sup>, Buerge Ignaz J., Poiger Thomas

<sup>1</sup>Agroscope

sebastian.huntscha@agroscope.admin.ch

Das Phosphonat-Herbizid Glyphosat ist zur Unkrautbekämpfung in Land- und Forstwirtschaft, aber auch in städtischen Gebieten weit verbreitet und gelangt daher über verschiedene Wege in Flüsse und Seen. Regelmäßig werden erhebliche Glyphosat-Konzentrationen in Oberflächengewässern gemessen, trotz seiner Neigung zu starker Sorption und Abbau im Boden. Detaillierte Kenntnisse über das Verhalten von Glyphosat in natürlichen Gewässern sind jedoch nach wie vor begrenzt.

In dieser kombinierten Feld- und Laborstudie untersuchten wir das Auftreten und das Schicksal von Glyphosat im Greifensee, einem eutrophen See im Schweizer Mittelland. Im Laufe des Jahres 2013 wurden die Gehalte an Glyphosat in monatlichen Tiefenprofilen aus dem See, in abflussproportionalen Wochenmischproben der beiden wichtigsten Zuflüsse und des Abflusses sowie in Tagesmischproben des gereinigten Abwassers aus der größten Kläranlage im Einzugsgebiet bestimmt. Die analytische Methode basierte auf einer Derivatisierung von Glyphosat mit FMOC-Cl, worauf eine online-Anreicherung und die Detektion mittels LC-MS/MS folgte. Mit Hilfe eines numerischen Seemodells wurde aus den gemessenen Konzentrationen eine Massenbilanz erstellt, wobei das Modell auch die Abschätzung der Raten von möglichen Eliminationsprozessen erlaubte.

Die Glyphosat-Konzentrationen im Epilimnion des Sees stiegen von 20 ng/L im März bis auf 150 ng/L im Juli, verursacht durch Einträge aus den Zuflüssen (Konzentrationen bis zu 600 ng/L). Trotz weiterhin hoher Eintrags-Konzentrationen im Juli (bis zu 1000 ng/L) fiel die Epilimnion-Konzentration im August dann unter die Bestimmungsgrenze von 5 ng/L. Da die Photolyse und die Sorption an Partikeln oder Sedimenten eine untergeordnete Rolle für die Elimination von Glyphosat aus dem Epilimnion spielen, konnte diese drastische Konzentrationsabnahme weitestgehend dem biologischen Abbau zugeschrieben werden. Einen Abbauprozess erster Ordnung vorausgesetzt, wurden mit dem Seemodell Halbwertszeiten im Epilimnion von einem Tag und weniger abgeschätzt. Dieser rasche Bioabbau fiel mit den höchsten Wassertemperaturen, einer ansteigenden Masse von Phytoplankton und den niedrigsten Konzentrationen an Orthophosphat zusammen. Letzteres deutet darauf hin, dass Glyphosat möglicherweise durch die gleichen biochemischen Prozesse abgebaut wurde, die das Phytoplankton nutzt, um alternative Phosphorquellen zu erschliessen. Dieser Zusammenhang zwischen beschleunigtem Glyphosatabbau und niedrigen Phosphatkonzentrationen wurde durch Laborexperimente mit Cyanobakterien bestätigt.

**Mittwoch, 10.09.2014, 9:10 Uhr Physik Hörsaal II**

### **E7 - Evaluation der Reinigungsleistung weitergehender Verfahren in Kläranlagen durch Substanzanalyse von knapp 500 Mikroverunreinigungen**

*Otto Johanna<sup>1</sup>, Bernadette Vogler<sup>1</sup>, Fabian Deuber<sup>1</sup>, Philipp Longrée<sup>1</sup>, Christian Götz<sup>2</sup>, Heinz P. Singer<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Department Umweltchemie, Eawag: Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz, Dübendorf, Schweiz*

*<sup>2</sup>Envilab AG, Umwelt-, Spuren- und Emissionsanalytik, Zofingen, Schweiz  
johanna.otto@eawag.ch*

In den kommenden Jahren werden zahlreiche kommunale Kläranlagen in der Schweiz und in Deutschland mit einer zusätzlichen Reinigungsstufe wie zum Beispiel Ozonung oder Pulveraktivkohle (PAK) ausgestattet, um den Eintrag von Mikroschadstoffen in Gewässer zu minimieren. Welche Mikroverunreinigungen in den Kläranlagen vorhanden sind und wie gut sie in den verschiedenen Kläranlagenstufen eliminiert werden, ist nicht vollständig bzw. nur für einige ausgewählte Substanzen geklärt. Mit dieser Studie sollte zum einen eine Substanzpalette von knapp 500 Stoffen auf ihr Vorkommen in verschiedenen Kläranlagen untersucht werden und zum anderen die Eliminationsleistung in den verschiedenen Stufen der Kläranlagen bestimmt werden. Dazu wurden Proben von 6 grosstechnischen Anlagen mit zusätzliche Stufen (2 mit Ozonung, 4 mit PAK) und von 9 Kläranlagen ohne zusätzliche Stufe in der Schweiz und in Deutschland genommen. Diese wurden mit 163 internen Standards versetzt, mittels Festphasenextraktion aufkonzentriert, eluiert, eingedampft und mit Flüssigchromatographie gekoppelt an hochauflösende Massenspektrometrie analysiert. Mit dieser Methode konnten alle 483 Mikroschadstoffe analysiert werden. Über 200 Substanzen wurden in den Kläranlagenzuläufen gefunden, 45 davon regelmässig in allen Zuläufen. Für 82 Aktivsubstanzen, die mit einem strukturidentischen internen Standard gemessen wurden, wurde die Eliminationsleistung über die verschiedenen Kläranlagenstufen berechnet. Durch die biologische Stufe werden 19 Stoffe über 80% eliminiert, 27 Stoffe nur teilweise eliminiert (30-80%), 6 Stoffe zeigen eine Bildung von über 30% (was auf eine Quelle oder Rückspaltung innerhalb der Kläranlage hindeutet) und 30 Substanzen sind persistent. Wird das biologisch gereinigte Abwasser zusätzlich mit Ozon bzw. PAK behandelt, können von den 82 im Zulauf der Kläranlage vorhandenen Substanzen 28 bzw. 38 nahezu vollständig (>80% Elimination) entfernt werden. Lediglich 13 bzw. 9 Stoffe (in PAK bzw. Ozonung) werden durch diese weiterführende Behandlungsstufe nicht ausreichend eliminiert (Eliminationsleistung unter 30%). Dies zeigt, dass in den ausgebauten Kläranlagen der überwiegende Teil der Stoffe gut abgebaut wird, jedoch einige Mikroschadstoffe vor allem bei nicht optimalem Betrieb der erweiterten Stufe die Kläranlage ohne Abbau passieren. Eine Überwachung der Reinigungsleistung der erweiterten Stufe ist damit unerlässlich, da die Eliminationsleistungen im Vergleich zwischen den Kläranlagen stark schwanken können. Für die Überwachung werden 12 Substanzen vorgeschlagen, die die gesamte in den Kläranlagen vorhandene Stoffpalette abdecken, unterschiedliche Eliminationsrate zeigen und in allen Kläranlagen vorkommen.

**Mittwoch, 10.09.2014, 09:30 Uhr Physik Hörsaal II**

# Vorträge

 Passive Sampling



## F1 - Passive Probenahme mit Hilfe silikonbasierter Sammler – Einsatz im Gewässermonitoring

Becker Benjamin<sup>1</sup>, A. Duffek, P. Lepom, A. Paschke, C. Möhlenkamp, E. Claus, S. Schäfer

<sup>1</sup>Bundesanstalt für Gewässerkunde

benjamin.becker@bafg.de

Die Europäische Wasserrahmenrichtlinie fordert die Beurteilung des chemischen und ökologischen Zustands von Wasserkörpern auf der Basis der Analyse von Schadstoffen in Oberflächengewässern. Aufgrund ihrer geringen Löslichkeit und der sehr niedrigen Umweltqualitätsnormen ist dies eine große methodische Herausforderung für hydrophobe organische Substanzen.

Die passive Probenahme ermöglicht durch eine hohe Aufkonzentrierung der Analyten die Detektion von Schadstoffen im Ultraspurenbereich. Die ermittelten freigelösten Konzentrationen können als Maß für den bioverfügbaren Anteil eines Stoffes herangezogen werden. Der Einsatz von kinetischen Sammlern liefert über die Dauer der Exposition zeitgemittelte Konzentrationen.

Eine alternative Untersuchungsmethode zu Biotauntersuchungen könnte die passive Probenahme mit Hilfe silikonbasierter Sammler darstellen.

Für eine Vielzahl hydrophober Stoffe zeigen Studien sehr gute Korrelationen zwischen Analytkonzentrationen in silikonbeschichteten Glasgefäßen und lipidnormierten Biotakonzentrationen (Jahnke et al. 2012).

In Analogie zur o.g. Korrelation trifft dies auch für den Vergleich von Schadstoffgehalten in Passivsammlern für die Wasserphase und in Muscheln zu (Booij et al. 2006; Smedes et al. 2007).

Diese ersten Ergebnisse zeigen, dass Passivsammler als unterstützendes Monitoring-Tool und möglicherweise als Ersatz für die Überwachung von hydrophoben organischen Substanzen in Biota eingesetzt werden können (ICES 2013).

Im Rahmen dieser durch das Umweltbundesamt (UBA) finanzierten Studie wird die Eignung von Passivsammlern für das Gewässermonitoring untersucht. Über zwei Jahre werden Probenahmen in den Flüssen Elbe, Rhein, Donau, Saale und Saar durchgeführt. Es werden hydrophobe organische Substanzen wie PAK, PCB sowie DDT und seine Metabolite analysiert. Für diesen Zweck werden Silikonstreifen (kinetischer Sammler) zur in situ Beprobung der Wasserphase sowie silikonbeschichtete Glasgefäße (Gleichgewichtssammler) zur ex situ Beprobung von Sedimentporenwasser genutzt. Vorliegende, vielversprechende Ergebnisse aus eigenen und Studien anderer Arbeitsgruppen dienen als Ausgangspunkt zur Durchführung der Arbeiten im Rahmen dieses Projektes. Die Ergebnisse, mit Hilfe von Passivsammlern erzielt, werden mit denen von konventionellen Techniken verglichen.

Ein umfassendes Gewässermonitoring kann nicht ausschließlich durch passive Probenahmen geleistet werden, da z.B. für organische Schadstoffe die Ermittlung von Gesamtkonzentrationen gemäß Wasserrahmenrichtlinie gefordert wird. Verschiedene silikonbasierte Probenahmetechniken erweisen sich jedoch als vielversprechendes Monitoring-Tool zur Identifizierung von Kontaminationsschwerpunkten und bisher nicht überwachter Schadstoffe sowie als alternatives Untersuchungstool zur Überwachung bioakkumulierender Stoffe und zur Bewertung der Sedimentqualität.

Quellen:

Booij et al. (2006) ES&T 44 (17): 6789-6794

ICES (2013) Zusammenfassung des ICES-Workshops vom 29.-31.01.2013 in Kopenhagen

Jahnke et al. (2012) ES&T 46 (18): 10114-10122

Smedes et al. (2007) In: Comprehensive Analytical Chemistry 48: 407-448

**Mittwoch, 10.09.2014, 8:30 Uhr Physik Hörsaal IV**

## F2 - Passive sampling method for the detection of pyrethroids and organophosphates in surface waters in the sub-ng/L range

Vermeirssen Etienne<sup>1</sup>, Christoph Moschet, Remo Seiz, Hildegard Pfeifferli, Juliane Hollender  
<sup>1</sup>Oekotoxzentrum Eawag-EPFL  
 etienne.vermeirssen@oekotoxzentrum.ch

Most pyrethroids and organophosphate insecticides are very toxic for aquatic organisms (e.g. annual average environmental quality standard (AA-EQS) of cypermethrin: 0.08 ng/L). Although most of these substances are very non-polar (logKow 4-8), critical concentrations can be reached in rivers. Thus, analytical methods are needed that can detect these substances in the sub-ng/L range. Gas-chromatography tandem mass spectrometry with negative chemical ionization (GC-NCI-MS/MS) has been found to be most efficient. However, there are problems during sampling, storage and extraction of water samples because pyrethroids efficiently sorb to plastic and glassware. Passive sampling on polydimethylsiloxan (PDMS) samplers can avoid this drawback and allow long sampling intervals for increased enrichment. Thus, PDMS passive samplers may be an efficient tool to detect non-polar pesticides in surface waters.

In this study, a passive sampling method using PDMS sheets followed by an analytical method for 17 non-polar insecticides (15 pyrethroids, 2 organophosphates) using GC-electron ionization (EI)-MS/MS was developed, validated and applied to field samples. The PDMS sheets were extracted in a fast and efficient way using accelerated solvent extraction. Clean-up was performed using a combined silica gel and C<sub>18</sub> column in order to reduce environmental matrix and sampler matrix. Good absolute recoveries (53–85 ± 8 %) and low LOQs of < 60 ng/PDMS were achieved for all substances. Back-calculation to time-weighted average water concentrations was done with sampling rates determined in the literature for PCBs. With this, LOQs in the sub-ng/L range could be achieved (0.002-0.13 ng/L), thus below AA-EQS values. To establish substance specific sampling rates, experiments were carried out in a flow channel system. To monitor in-situ sampling rates during field deployments, five pyrethroids were used as performance reference compounds.

We generated 45 environmental samples with 2-week PDMS sheet deployment in five rivers during the main pesticide application period. Four pyrethroids (cypermethrin, permethrin, lambda-cyhalothrin, deltamethrin) and two organophosphates (chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl) could be detected in concentrations in the range of their AA-EQS values. The results show that PDMS samplers are very successful in detecting highly toxic non-polar insecticides in surface waters, which facilitates their future monitoring for compliance with EQS values.

**Mittwoch, 10.09.2014, 8:50 Uhr Physik Hörsaal IV**



### F3 - Passive samplers as a means to monitor urban biocide emissions

Gallé Tom<sup>1</sup>, Michael Bayerle, Viola Huck, Denis Pittois

<sup>1</sup>CRP Henri Tudor

tom.galle@tudor.lu

Biocides emerging from facades antifouling paint have recently been discussed as a pressure for surface waters in urban environments. Monitoring of the immission situation and compound profiles are cumbersome due to the dynamic occurrence of the biocides during rain events mainly: campaigns with triggered autosamplers are currently the state of the art monitoring technique. For river basin managers which have to mitigate emissions from built surfaces to receiving waters it is important to gain an overview of the current pollutant profiles and loads. Autosamplers are too work-intensive and costly to be used at larger scale. Passive samplers can be an interesting alternative once the quantitative nature of their sampling behaviour under the relevant hydrological conditions has been established. We have shown in recent work that the pesticide surface runoff events in catchments can be calculated from passive sampler records over longer periods. Although only compounds with  $\log K_{ow} > 1$  allow for the time-proportional reconstruction of mean event concentrations, the method proved to be robust compared to autosampler data. Since the most prominent biocides used in antifouling paint of facades are parented to agricultural herbicides it seemed logical to test passive samplers for immission monitoring in rivers. For that purpose an autosampler has been run in parallel to passive sampler exposure during precipitation events in an urban catchment with substantial sewer overflow contributions and urban runoff. This allowed for comparing the pertinence of sampling rates for passive samplers from the literature or laboratory experiments. On the other hand passive samplers have been exposed in 14 different catchments with varying degrees of urbanisation and surface runoff management (combined vs. separate sewer systems). The results showed which compounds were most prominent, exposure peaks and dynamics as well as the link to the urban layout.

**Mittwoch, 10.09.2014, 9:10 Uhr Physik Hörsaal IV**

## F4 - Silicone-Based Equilibrium Sampling of Sediment to Assess the Thermodynamic Potential of Trace-Level Hydrophobic Organic Contaminants to Bioaccumulate

Jahnke Annika<sup>1</sup>, Matthew MacLeod<sup>1</sup>, Michael S. McLachlan<sup>1</sup>, Håkan Wickström<sup>2</sup>, Dorothea Gilbert<sup>3</sup>, Philipp Mayer<sup>4</sup>,

<sup>1</sup>ITM Stockholm University

<sup>2</sup>Swedish University of Agricultural Sciences

<sup>3</sup>Aarhus University

<sup>4</sup>Denmark Danish Technical University

annika.jahnke@itm.su.se

In aquatic environments, sediments represent the major reservoir of hydrophobic organic contaminants. While the total concentrations of chemicals in a sediment as determined by exhaustive extraction techniques are poorly related to potential adverse effects, their freely dissolved concentrations ( $C_{\text{free}}$ ) give information about the chemicals' effective concentration for diffusive uptake and partitioning. Passive equilibrium sampling approaches can deliver  $C_{\text{free}}$ . We use silicone in a variety of sampler formats as a polymer reference phase that can be equilibrated with different media. Glass jars with  $\mu\text{m}$ -thin silicone coatings on the inner vertical walls [1] have proven to be very sensitive and precise tools for studying hydrophobic organic contaminants in sediment. We have applied the samplers in background environments along a gradient in the Stockholm Archipelago of the Baltic Sea [2] and in a Swedish lake without known sources of contaminants other than the atmosphere [3]; they showed  $C_{\text{free}}$  in the low to sub-pg/L range.

Possible applications of the data obtained from silicone-coated glass jars include: (i) the direct use of the chemical concentrations in the silicone ( $C_{\text{sil}}$ ) to study e.g. spatial trends or to compare to  $C_{\text{sil}}$  from other media such as fish [3], (ii) calculation of  $C_{\text{free}}$  and comparison to  $C_{\text{free}}$  in the water phase, (iii) calculation of chemical activities and comparison to the baseline toxic level, and (iv) calculation of concentrations in model lipids at thermodynamic equilibrium with the sediment and comparison to actual lipid-normalized concentrations in biota. In the studied areas, the lipid-normalized concentrations in mussels and a range of fish species generally were below or near the equilibrium partitioning level relative to the sediment [2,3]. Hence, we conclude that passive equilibrium sampling of sediment using silicone-coated glass jars can give a straightforward indication of the thermodynamic potential of hydrophobic organic contaminants in sediment to bioaccumulate [4], which relative to measured bioaccumulation appears to be accurate or on the conservative side. We believe that silicone-based equilibrium sampling is a currently under-utilized, but highly valuable tool in bioaccumulation research as well as risk assessment and management.


### References:

[1] Reichenberg et al. Chem. Cent. J. 2008; [2] Jahnke et al. Environ. Sci. Technol. 2012; [3] Jahnke et al. Environ. Sci.: Processes Impacts 2014; [4] Jahnke et al. manuscript.

Mittwoch, 10.09.2014, 09:30 Uhr Physik Hörsaal IV



# Vorträge

 Schadstoffe im Wasserkreislauf



### G1 - Ökotoxikologische Effekte von Mikroverunreinigungen aus Kläranlagen in 12 Schweizer Fliessgewässern - Eine Studie im Rahmen des Projektes EcolImpact

Kienle Cornelia<sup>1</sup>, Daniela Baumberger<sup>1</sup>, Sibylle Birrer<sup>1</sup>, Barbara Ganzer<sup>1</sup>, Nadzeya Homazava<sup>1</sup>, Beatrice Läubli<sup>1</sup>, Andrea Schifferli<sup>1</sup>, Etienne Vermeirssen<sup>1</sup>, Sergio Santiago<sup>2</sup>, Alfredo Alder<sup>3</sup>, Marta Reyes<sup>3</sup>, Christian Stamm<sup>3</sup>, Inge Werner<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Schweizerisches Zentrum für angewandte Ökotoxikologie Eawag-EPFL, Dübendorf, Schweiz

<sup>2</sup>Soluval Santiago, Couvet, Schweiz

<sup>3</sup>Eawag: Das Wasserforschungs-Institut des ETH-Bereichs, Dübendorf, Schweiz,

<sup>4</sup>Schweizerisches Zentrum für angewandte Ökotoxikologie Eawag-EPFL, Dübendorf, Schweiz  
cornelia.kienle@oekotoxzentrum.ch

Mikroverunreinigungen sind organische und anorganische Stoffe, die in sehr geringen Konzentrationen in Oberflächengewässern vorkommen. Sie können sich jedoch bereits in diesen Konzentrationen negativ auf Gewässerorganismen auswirken. Eine wichtige Quelle von Mikroverunreinigungen sind Kläranlagenabläufe. Im Projekt EcolImpact sollen daher die Auswirkungen von Mikroverunreinigungen aus Kläranlagen auf Gewässerökosysteme genauer untersucht werden.

Im Rahmen von EcolImpact wurde 2013 eine Messkampagne an 12 Schweizer Kläranlagen und angrenzenden Fliessgewässern durchgeführt. Um die ökotoxikologischen Auswirkungen möglichst umfassend zu bewerten wurden Biotests sowohl direkt im Feld als auch mit Wasserproben im Labor angewendet. Untersucht wurden die Frassaktivität von Bachflohkrebsen (*Gammarus fossarum*) im Gewässer ober- und unterhalb des Kläranlagenablaufs ebenso wie die Fortpflanzung von Wasserflöhen (*Ceriodaphnia dubia*) (im Labor an einer Auswahl von Proben). An allen Proben wurden zusätzlich die Photosynthese und das Wachstum von einzelligen Grünalgen (*Pseudokirchneriella subcapitata*), östrogene Aktivität (Yeast Estrogen Screen) und neurotoxische Wirkungen (Acetylcholinesterase-Hemmtest) untersucht.

Beim Parameter östrogene Aktivität ebenso wie bei der Hemmung der Photosynthese konnte der Einfluss der Kläranlage im Allgemeinen gut aufgezeigt werden: Im Gewässer unterhalb Kläranlagenablauf waren die Östradiol-Äquivalenzkonzentrationen (EEQ) ebenso wie die Diuron-Äquivalenzkonzentrationen (DEQ) aus den Biotests in der Regel höher als davor. Die Bachflohkrebsen zeigten an einer von vier Stellen eine verringerte Frassaktivität im Gewässer unterhalb Kläranlagenablauf im Vergleich zur Stelle oberhalb der Kläranlage. An dieser Stelle war auch die Photosynthese und das Wachstum der Grünalgen stark verringert. Eine signifikante Verringerung der Fortpflanzung von *C. dubia* wurde ebenfalls an einer von vier Stellen gemessen.

Die angewendeten Methoden erwiesen sich als gut geeignet für eine ökotoxikologische Beurteilung der untersuchten Gewässer. Insgesamt kann die Belastungslage mit östrogen-aktiven Substanzen als relativ gering eingestuft werden. Die EEQs überschritten nie das effektbasierte chronische Qualitätskriterium (CQK) für 17 $\beta$ -Estradiol (0.4 ng/L). Dahingegen war die Belastung mit algentoxischen Substanzen höher: In 9 von 12 untersuchten Gewässern überschritten die DEQ das CQK für Diuron (20 ng/L), teilweise bereits im Gewässer oberhalb der Kläranlage. Zusammen mit den parallel erhobenen chemischen und ökologischen Daten soll das Gesamtbild nun vervollständigt werden, um so vertiefte Aussagen über die Auswirkungen von Mikroverunreinigungen im Ökosystem treffen zu können.

**Mittwoch, 10.09.2014, 11:05 Uhr Physik Hörsaal II**

### **G2 - 1000 Seitenstrukturen in der Talaue .... ein Risiko für die Belastung der Elbe?**

*Heise Susanne<sup>1</sup>, Judith Angelstorf, Kirsten Offermann, Nadine Heuer*

*<sup>1</sup>Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg*

*Susanne.heise@haw-hamburg.de*

Unter Seitenstrukturen werden hier Stillgewässer wie Seen oder Altarme in der Talaue der Elbe verstanden, die bei durchschnittlichen Abflussbedingungen entweder keine oder nur eine eingeschränkte Verbindung zur Elbe haben, jedoch bei erhöhten Abfluss- bzw. Hochwassersituationen überflutet werden können.

Insgesamt befinden sich mehr als 1000 Seitenstrukturen im deutschen Teil der nicht-tidebeeinflussten Elbaue und nehmen hier eine Fläche von ca. 50 km<sup>2</sup> ein, auf der schadstoffbelastete Schwebstoffe nach einem Hochwasser absedimentieren, bzw. während einer Überflutung resuspendiert und verlagert werden können. Im Rahmen einer Studie wurden im Jahr 2013 (vor dem Juni-Hochwasser) erstmals 15 Seitenstrukturen stromabwärts von Magdeburg untersucht, um zu ermitteln, ob Sedimente in diesen Strukturen belastet sind und ob diese im Falle eines Hochwassers einen wesentlichen Beitrag zur Schadstofffracht der Elbe beitragen können.

Die chemischen Analysen zeigen, dass alle untersuchten Seitenstrukturen Belastungen aufweisen, die - teilweise deutlich - oberhalb des oberen Schwellenwertes des IKSE-Konzepts liegen. Hohe Belastungen treten insbesondere auf bei Schwermetallen, PCBs, PAKs, HCH/DDX und HCB, die historisch in die Elbe eingetragen wurden. Die Erodierbarkeit der Sedimente ist sehr variabel, liegt in den meisten untersuchten Fällen in einem Bereich mittlerer Erosionsstabilität. Nach unseren Untersuchungen kommt es jedoch bereits bei der Aufwirbelung der oberen Sedimentschicht zu einem erheblichen Schadstoffaustrag, so dass davon auszugehen ist, dass insbesondere Seitenstrukturen mit direkter Elbanbindung in erheblicher Weise zur Schadstoffdynamik bei Überflutungssituationen beitragen. Ökotoxikologische Untersuchungen deuten darauf hin, dass die Bioverfügbarkeit dieser Belastung jedoch stark eingeschränkt ist.

Im gleichen Gebiet findet zurzeit (Mai 2014) eine zweite Beprobung statt, von der wir uns Aufschluss über die möglichen Auswirkungen des Junihochwasser 2013 auf die Sedimente in Seitenstrukturen erhoffen. Diese Untersuchung wird im Juli abgeschlossen sein. Mess-Ergebnisse und Hochrechnungen bzgl. des Beitrags zur Schadstofffracht werden in diese Präsentation einfließen.

**Mittwoch, 10.09.2014, 11:25 Uhr Physik Hörsaal II**

### **G3 - Source Water Protection For Drinking Water Production: An International River Memorandum**

*Brüning Ina<sup>1</sup>, Peter Stoks*

*<sup>1</sup>Internationale Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im rheineinzugsgebiet  
bruening@iawr.org*

From the seventies of last century the waterworks along the Rhine river in Europe (International Association of Waterworks in the Rhine basin, IAWR) have been active in the improvement of the Rhine water quality. The ultimate goal has always been a source water quality that allows the production of perfect drinking water using simple treatment only. This view has also been adopted by the International Rhine Commission ICPR.

Already in 1973 IAWR published a Rhine Memorandum stating quality demands that would help reach that goal. Interestingly, those very demands were subsequently used by the European Union as the basis of a Directive on the abstraction of surface water for drinking water production (75/440/EC). Several updates of this memorandum were published over the years. In 2008 other associations of water works, along the Danube and the Meuse, also endorsed the underlying philosophy and the memorandum was broadened to the Danube-, Meuse- and Rhine Memorandum.

The Commissioner of DG Environment in the EU, when confronted with this memorandum suggested to include more European rivers which provide ground filtrated water for drinking water production and in 2013 the International River Memorandum was published, representing over 170 utilities in 17 European countries, with well over 115 million consumers.

The most important aspects of this memorandum are quality objectives for not otherwise regulated variables as groups, and demands and suggestions to (political) decision makers on the achievement of the desired water quality based on the precautionary approach. A distinction is made between pollutants that show biological activity (such as, e.g. pharmaceuticals or biocides) as well as pollutants for which such information is not available so far (such as many metabolites and degradation products) and other pollutants. The former type of pollutants should not exceed 0.1 µg/L in the source waters, the latter group should not exceed 1 µg/L. A motivation based on scientific criteria for these demands and objectives is also given.

The ICPR has recently reconfirmed its former statement that the Rhine should, ultimately, allow drinking water production using simple treatment and in the Netherlands some of the approaches stated in this memorandum have already been incorporated into legislation.

**Mittwoch, 10.09.2014, 11:45 Uhr Physik Hörsaal II**

### G4 - Ecotoxicological assessment of immersion samples from façade render

*Vermeirssen Etienne<sup>1</sup>, Conrad Dietschweiler, Sophie Campiche, Marion Junghans, Andrea Schifferli, Cornelia Kienle, Inge Werner and Michael Burkhardt*

*<sup>1</sup>Oekotoxzentrum Eawag-EPFL*

*etienne.vermeirssen@oekotoxzentrum.ch*

To protect façade renders from growth of bacteria, fungi and algae, biocides can be added to a render before it is applied onto a façade. A comprehensive protection can be achieved by combining several biocides. During rain events and over time, biocides will gradually leach out and thus have the potential to affect soil or aquatic ecosystems. In this study the leaching behaviour of three biocides (terbutryn, OIT, DCOIT) from three render formulations was evaluated: one render containing free biocides, another render containing encapsulated biocides and a control render without biocides. The renders were applied onto extruded polystyrene panels and water samples were generated over nine immersion cycles of the panels in accordance with standard EN 16105. Concentrations of the biocides were measured using LC-MS. The toxicity of the first and ninth immersion samples was determined using bioassays. Toxicity to aquatic organisms was evaluated by assessing inhibition of photosynthesis and algal growth rate, inhibition of bacterial luminescence and inhibition of daphnid population growth. Toxicity to soil organism was assessed by determining avoidance behaviour of worms and reproductive output in springtails. Encapsulation reduced the leaching of terbutryn, OIT, and DCOIT 4-, 17-, and 25-fold compared to free biocides. Generally, the toxicity of water from render containing encapsulated biocides was always lower than that of render with free biocides and toxicity was 4- to 5-fold lower for the ninth immersion day compared to the first immersion day sample for both free and encapsulated samples. For the aquatic organisms, inhibition of photosynthesis was the most sensitive endpoint, followed by algal growth rate, bacterial bioluminescence and daphnid reproduction. At all tested sample concentrations, none of the samples with biocides caused effects on soil organisms. Results from bioassays matched quite well with expected bioassay responses based on chemical analysis and the toxicity of the individual biocides. It could be concluded, that the toxicity of given concentrations on algae is explained by terbutryn whereas the toxicity on bacteria and daphnids is caused by DCOIT and OIT. The results thus indicated that other components in the render did not add to the toxicity of the individual biocides. Overall, the approach combining a standard leaching test with standard bioassays is very promising to evaluate the ecotoxicity of biocides leached out from façade renders.

**Mittwoch, 10.09.2014, 12:05 Uhr Physik Hörsaal II**



### G5 - Do advanced treatment technologies remove wastewater-borne toxicity?

Giebner Sabrina<sup>1</sup>, Claudia Stößel, Matthias Oetken, Jörg Oehlmann, Martin Wagner

<sup>1</sup>Department Aquatic Ecotoxicology, Goethe University Frankfurt am Main

giebner@bio.uni-frankfurt.de

Conventional wastewater treatment plants (WWTPs) are not or only partially able to eliminate micropollutants. The BMBF-funded project SchussenAktivplus focuses on technologies capable to reduce the release of micropollutants into the aquatic environment via WWTPs of different sizes in the Lake Constance area.

Two WWTPs connected to the river Schussen are under investigation in this project. The WWTP Langwiese is a model for a large WWTP and has been equipped with an additional full-scale activated charcoal filter following the conventional biological treatment with activated sludge. The WWTP Eriskirch is a model for a medium-sized WWTP and a combination of ozonation, sand filter and granulated activated carbon filter has been realized in a partial flow of the conventionally treated effluent. The effectiveness of the applied technologies is assessed by means of chemical analyses and a wide range of ecotoxicological effect studies.

One part of the project is focused on the assessment of wastewater-related toxic and endocrine disrupting effects of trace pollutants using sensitive in vitro and in vivo bioassays. These effects are analyzed in the influents and effluents of WWTP Langwiese and WWTP Eriskirch using a screening battery of bioassays. As a part of this battery, endocrine activities are investigated in vitro in various yeast-based reporter gene assays. The effects of reproductive toxicants are examined in vivo using the reproduction test with the mudsnail *Potamopyrgus antipodarum*.

The results indicate that the influents and effluents of the WWTPs induce endocrine and toxic effects in vitro and in vivo. Estrogenic and androgenic substances have been eliminated well in these WWTPs but we observed persistent anti-estrogenic activity in the effluents. In the reproduction test with *P. antipodarum* the number of embryos was significantly decreased in most of the influents and effluents.

Furthermore *P. antipodarum* and the freshwater amphipod *Gammarus fossarum* were exposed in cages placed in the river Schussen upstream and downstream of the WWTP Langwiese as well as on-site in the WWTPs Langwiese and Eriskirch after the different wastewater treatment stages. The results of this ongoing study will be presented, too. By a combination of laboratory tests and an active monitoring on-site it is possible to distinguish the effects of the WWTPs among various factors of disturbances.

Acknowledgement: The investigations are part of the project SchussenAktivplus, funded by the Federal Ministry for Education and Research (BMBF) under project code 02WRS1281J.

**Mittwoch, 10.09.2014, 14:00 Uhr Physik Hörsaal II**

### **G6 - Arzneimittel und ihre Transformationsprodukte von der Kläranlage über Fließgewässer ins Uferfiltrat: Vergleich im Labor und in der Umwelt**

*Bayer Anne<sup>1</sup>, Angela Kolb, Thomas Lucke, Wolfgang Schulz, Manfred Sengl und Marion Letzel*  
*<sup>1</sup>Bayerisches Landesamt für Umwelt*  
*anne.bayer@lfu.bayern.de*

Viele Arzneimittel gelangen nach ihrem Gebrauch unverändert oder metabolisiert in unser Abwasser. Die Kläranlagen sind jedoch nicht darauf ausgelegt, die in geringen Konzentrationen vorliegenden Spurenstoffe zu eliminieren. Bei unvollständigem Abbau entstehen meist unbekannte Transformationsprodukte (TP), die mit den Ausgangssubstanzen in die Gewässer gelangen. Wird über Uferfiltration Rohwasser für Trinkwasserzwecke gewonnen, können diese Stoffe auch in das Trinkwasser gelangen.

Im BMBF-geförderten Projekt RISK-IDENT wurde der Abbau von Arzneimitteln in Kläranlagen im Labormaßstab untersucht. Hier wurden Arzneimittel eingesetzt, die in Deutschland häufig verschrieben werden, wie Valsartan, Irbesartan, Bisoprolol, Venlafaxin und Levetiracetam. Ziel war die Ermittlung der Elimination der Arzneimittel in der biologischen Reinigungsstufe und die Detektion dort entstandener TP. Für Irbesartan, das in den Laborkläranlagen durchschnittlich zu 29 % eliminiert wurde, konnten bislang unbekannte TP detektiert werden. IRB\_446 konnte über eine synthetisierte Referenzsubstanz als neues TP identifiziert werden. Die Valsartansäure, die schon als TP von Valsartan bekannt ist, wurde auch als TP von Irbesartan identifiziert. Diese TP erwiesen sich als umweltrelevant, da sie in realen Kläranlagenabläufen und Fließgewässerproben gefunden und quantifiziert werden konnten. Valsartansäure wurde in realen Kläranlagenabläufen in Konzentrationen von bis zu 150 ng/l nachgewiesen während das neue TP IRB\_446 sogar Konzentrationen von bis zu 1200 ng/l erreichte.

Um das weitere Verhalten der untersuchten Arzneimittel während der Bodenpassage zu untersuchen, wurden Experimente an Aquifer-Säulen durchgeführt. Die Säulen wurden ca. 50 Tage im Kreislauf betrieben. Da der Abbau im anaeroben und im aeroben Milieu unterschiedlich ausfallen kann, wurde die Elimination sowohl in aerobem Boden mit aerobem Wasser und mit anaerobem Boden mit anaerobem Grundwasser verglichen. Auch hier konnte das neue TP von Irbesartan (Irb\_446) detektiert werden. Um die Ergebnisse mit realen Proben vergleichen zu können, wurde Uferfiltratwasser untersucht. Valsartansäure und IRB\_446 konnten sowohl im Fließgewässer als auch im Uferfiltrat identifiziert werden. Valsartansäure erreichte in Fließgewässern Konzentrationen bis zu 19 ng/l und IRB\_446 bis zu 91 ng/l. Im Uferfiltratbrunnen wurden bis zu 40 ng/l IRB\_446 gefunden.

Die TP von Irbesartan, die unter Laborbedingungen in den Kläranlagen und in den Aquifer-Säulen entstanden sind, konnten in Umweltproben nachgewiesen werden, ihre Relevanz für die aquatische Lebensgemeinschaft kann in der Folge durch geeignete ökotoxikologische Wirtstests abgeschätzt werden.

**Mittwoch, 10.09.2014, 14:20 Uhr Physik Hörsaal II**

### **G7 - N-heterocycles in surface waters: photochemical reactions of 9-acridinealdehyde and artefacts in the analysis in aqueous samples from a river system in North-Germany**

*Palm Wolf-Ulrich<sup>1</sup>, Birte Hensen, Christina Hillebrecht, Dieter Steffen*

*<sup>1</sup>Leuphana Universität Lüneburg*

*palm@uni.leuphana.de*

9-Acridinealdehyde is known to be a metabolite of carbamazepine [1-3], a pharmaceutical which belongs to the group of the dibenzazepines. The formation of acridine in photochemical reactions of 9-acridinealdehyde was reported [2], however details such as kinetics, additional products and quantum yields were not known. In our recent measurements of nitrogen heterocyclic compounds in surface waters in Northern Germany, surprisingly high concentrations of 9-acridinealdehyde were found and identified as a general artefact of a degradation reaction of 9-methylacridine in the SPE-method used to enrich and clean-up water samples. Both photochemical reactions of 9-acridinealdehyde including pH-dependent quantum yields, solvent dependencies, concentration dependent photochemical kinetics and products as well as the reaction of 9-methylacridine to 9-acridinealdehyde are discussed in the presented contribution.

Photolysis experiments were performed with artificial and natural water samples (from the River Fuhse, located in Lower Saxony, Germany) using a Xe-light source with 290 nm optical filter. Samples were analyzed by LC/MS/MS. Water samples from the Fuhse River were enriched on SPE-cartridges and fractionated at different pH-values.

9-Acridinealdehyde is stable with respect to photolysis reactions in acetonitrile, whereas a very fast reaction was found in aqueous samples. The quantum yield of 9-acridinealdehyde at neutral pH was found to be 0.019, slightly increasing by a factor of two at  $\text{pH} \ll \text{pK}_\text{a}$ . Acridine is the main product in the photolysis of 9-acridinealdehyde, superimposed by a concentration dependent Cannizzaro-type reaction, leading to 9-acridinecarboxylic acid and 9-acridinemethanol. Concentrations of acridinone were found to be negligible. Lifetimes of 9-acridinealdehyde even in river water with natural sun light are low in the range of minutes and concentrations in surface waters were assumed to be practically zero ( $c \ll 1 \text{ ng/L}$ ). The surprisingly relatively high concentration of 9-acridinealdehyde in the range of  $c=10\text{-}100 \text{ ng/L}$  in surface waters was found to be an artefact of a reaction of 9-methylacridine in the extraction procedure.

Quellen:

[1] S. M. Furst, J. P. Uetrecht. *Biochem. Pharmacol.* 45 (1993) 1267-1275. [2] S. M. Furst et al. *Drug Metab. Dispos.* 23 (1995) 590-594. [3] D. Vogna et al. *Chemosphere* 54 (2004) 497-505.

**Mittwoch, 10.09.2014, 14:40 Uhr Physik Hörsaal II**

# Vorträge

 Umweltmonitoring



## **H1 - Geologische, hydrogeologische und hydrochemische Untersuchung in einem landwirtschaftlich und urban stark geprägten Einzugsgebiet in Nordwestdeutschland**

Achten Christine<sup>1</sup>, Schröder K., Reinke D., Reetz S.

<sup>1</sup>Westfälische Wilhelms-Universität Münster

achten@uni-muenster.de

Die hydrochemischen Verhältnisse der Oberflächengewässer und Grundwässer werden durch 1. die geologisch-hydrogeologisch gegebenen Standorteigenschaften, 2. punktuelle und diffuse Stoffeinträge in einem Einzugsgebiet (EZG) und 3. unterschiedliche Wechselbeziehungen der Kompartimente und Wässer beeinflusst. Um langfristig einen guten Zustand der Oberflächengewässer und des Grundwassers zu erreichen, ist es daher notwendig, die Stoffströme und deren beeinflussende Prozesse auf der Maßstabebene des EZG zu verstehen. Das EZG der Münsterschen Aa (Münsterland, NRW) hat eine Größe von 172 km<sup>2</sup> und ist durch intensive landwirtschaftliche (75 % der EZG-Fläche) und urbane Nutzung (25 % der EZG-Fläche) gekennzeichnet. Sehr starke niederschlagsbedingte Abflussschwankungen im Anstrom von Münster deuten auf schlecht wasserdurchlässigen Untergrund der eiszeitlichen Ablagerungen hin. Nach Durchfließen der Stadt Münster mit Zufluss von städtischem Oberflächenabfluss ist das EZG abstromig des Stadtgebietes durch sandige und damit wasserdurchlässigere Schichten sowie Abwasserzufluss aus der Stadt Münster (Rieselfelder) gekennzeichnet. Bis heute ist wenig über die hydrogeochemische Situation auf der Maßstabebene des EZG und über die Stoffströme von den Quellen in den Baumbergen bis zur Mündung der Münsterschen Aa in die Ems bekannt.

Das längerfristig angelegte Projekt gliedert sich in folgende Stufen: 1. Erfassung aller verfügbaren Daten und Beginn der Aufnahme eigener insb. hydrochemischer Daten, 2. Geologisches Modell, 3. Grundwasserströmungsmodell ggf. mit Kopplung des Oberflächenwassers, 4. Untersuchung der Stoffströme und Bilanzierung. Nach Sammlung aller verfügbaren öffentlichen und unveröffentlichten Daten über die Geologie, Hydrogeologie und Hydrochemie im EZG sowie anschließender digitaler Aufnahme wurde ein geologisch-hydrogeologisches Konzeptmodell erstellt, welches mittels weiterer eigener Untersuchungen verfeinert wurde. Als Ergebnis liegen ein digitales 3-dimensionales Modell der geologischen Situation inkl. der Oberfläche der kreidezeitlichen Schichten sowie eine erste Zusammenfassung hydrogeologisch relevanter Einheiten vor. Im nächsten Schritt erfolgt die Erstellung eines numerischen Strömungsmodells (FEFLOW) für das EZG unter besonderer Berücksichtigung des Stadtgebietes und des Münsterländer Kiessandzuges (Trinkwasserressource), welches schließlich als Grundlage für Untersuchungen von Stoffströmen dienen soll. Neben der Gesamtbilanzierung von Stoffen im EZG sollen Einträge aus der Landwirtschaft, urbanem Oberflächenabfluss und Abwasser charakterisiert und möglichst differenziert werden.

**Mittwoch, 10.09.2014, 11:05 Uhr Physik Hörsaal III**

### H2 - Wasserwirtschaftliche Auswirkungen des zunehmenden Maisanbaus in Bayern – Pflanzenschutzmittelmonitoring in Schwerpunktregionen

Obernolte Maren<sup>1</sup>, Marion Letzel

<sup>1</sup>Bayerisches Landesamt für Umwelt

[maren.obernolte@lfu.bayern.de](mailto:maren.obernolte@lfu.bayern.de)

In den letzten Jahren konnten insbesondere an kleinen Fließgewässern steigende Konzentrationen von speziell im Maisanbau verwendeten Herbiziden (wie Terbutylazin und Metolachlor) nachgewiesen werden. Rund 2.300 der ca. 7.000 Biogasanlagen Deutschlands stehen in Bayern und dementsprechend ist hier mit ca. 530.000 ha (bundesweit ca. 2,5 Mio. ha) nach Niedersachsen die zweitgrößte Maisanbaufläche mit steigender Tendenz. Nachteilige Auswirkungen auf Grund- und Oberflächengewässer durch die Zunahme des Maisanbaus können daher nicht ausgeschlossen werden.

Seit Frühjahr 2013 werden in einem Projekt am Bayerischen Landesamt für Umwelt detaillierte Untersuchungen von Grund- und Oberflächengewässern in Regionen mit einer hohen Biogasanlagendichte und hohen Maisanbauanteilen durchgeführt. Die Gewässer werden auf 147 PSM-Wirkstoffe untersucht, von denen 15 im Maisanbau zugelassen sind. Zusätzlich werden 2 Metaboliten von Metolachlor und 5 Terbutylazin-Metaboliten betrachtet.

Erste Monitoringergebnisse von acht kleinen bayerischen Fließgewässern in Schwerpunktregionen des Maisanbaus zeigen Höchstkonzentrationen von bis zu 2 µg/l Metolachlor bzw. Terbutylazin im Juni. In einem kleinen Fließgewässer wurde die Umweltqualitätsnorm (Jahresdurchschnitt) von 0,2 µg/l für Metolachlor mit einem Wert von 0,23 µg/l überschritten. Konzentrationen von Metaboliten dieser Wirkstoffe waren zum Teil deutlich höher als die der Ausgangssubstanzen und konnten über das gesamte Jahr nachgewiesen werden. Insgesamt konnten zwischen 4 und 17 Maisherbizide bzw. deren Metaboliten an den acht ausgewählten Fließgewässern nachgewiesen werden. Die Berechnung von Tagesfrachten bezogen auf die Summe der gemessenen Maisherbizide ergab Werte bis zu 1,4 kg/d in kleinen Fließgewässern.

Im Grundwasserbereich wurden an 11 von 18 risikobasiert ausgewählten Messstellen Maisherbizide bzw. deren Metaboliten in Konzentrationen bis zu 0,08 bzw. 3,2 µg/l bestimmt; 11 der Stellen waren positiv für Metolachlorsulfonsäure. Auch wenn Metolachlorsulfonsäure ein nicht relevanter Metabolit ist, zeigen die Werte eine deutliche Belastung des Grundwassers mit diesem Metaboliten.

Neben den Monitoringuntersuchungen spielen auch Lysimeteruntersuchungen eine bedeutende Rolle in diesem Projekt. In der Versuchsanlage Wielenbach des LfU wurden 2013 vier Lysimeter mit unterschiedlichen Bodentypen mit Mais bepflanzt und mit den Maisherbiziden Terbutylazin, Metolachlor, Nicosulfuron und Prosulfuron behandelt. Während des Starkregenereignisses Anfang Juni 2013 fanden starke Auswaschungen der Maisherbizide statt. Es wurden Einzelkonzentrationen von bis zu 70 µg/l (Metolachlor) im Sickerwasser gemessen. Die verschiedenen Wirkstoffe zeigten in den Lysimetern je nach Bodentyp ein unterschiedliches Verhalten. Die höchsten auf die Frucht bezogenen Austräge wurden für Nicosulfuron erreicht.

**Mittwoch, 10.09.2014, 11:25 Uhr Physik Hörsaal III**

## **H3 - Richtlinie 2013/39/EU und Umweltqualitätsnormen in Biota: Erste Erfahrungen bezüglich Hexachlorbenzol sowie Dioxine und dioxinähnliche PCB in Brassen der Umweltprobenbank**

*Lohmann Nina<sup>1</sup>, Jan Koschorreck<sup>2</sup>, Steffi Rolle<sup>1</sup>, Heinz Rüdell<sup>1</sup>, Diana Teubner<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Eurofins GfA Lab Service GmbH*

*<sup>2</sup>Umweltbundesamt Berlin*

*NinaLohmann@eurofins.de*

Im Rahmen der europäischen Wasserrahmen-Richtlinie hat die EU-Richtlinie 2013/39/EU für hydrophobe prioritäre Stoffe sog. Umweltqualitätsnormen (UQN) für Biota definiert. Eine Umweltqualitätsnorm ist die Konzentration eines bestimmten Schadstoffs oder einer bestimmten Schadstoffgruppe, die in Wasser, Sediment oder Biota nicht überschritten werden soll. Zu den Stoffen, für die eine Umweltqualitätsnorm für Fisch als Biota neu festgelegt wurde, zählen Hexachlorbenzol (HCB) sowie Dioxine (PCDD/F) und dioxinähnliche PCB (DL-PCB).

Die Umweltprobenbank des Bundes (UPB) ist ein Archiv von Proben, mit denen die Qualität der Umwelt dokumentiert und bewertet werden kann. Diese Proben sind für einen bestimmten Raum repräsentativ und werden regelmäßig erhoben, um Veränderungen der Schadstoffbelastung im Laufe der Zeit verfolgen zu können. Sie bildet ein zentrales Element der Umweltbeobachtung in Deutschland.

8- bis 12-jährige Brassen werden seit den 1990er Jahren an 16 verschiedenen Probenahmeeflächen an den Flüssen Rhein, Saar, Donau, Elbe, ihren Nebenflüssen Mulde und Saale sowie am Belauer See, der als nicht-belastetes Referenzgebiet betrachtet wird, jährlich nach dem Abfischen zwischen Mitte Juli und Oktober als Proben der UPB nach standardisierten Probenahmevervorschriften genommen. Das Muskelfleisch der Brassen wurde in ausgewählten Proben u.a. auf ausgewählte Organochlorpestizide (darunter HCB) sowie PCDD/F und DL-PCB hin analysiert. Die Analyse der Organochlorpestizide erfolgte jährlich nach der Probenahme der Brassen unter Berücksichtigung von für ein solches jährliches Monitoring geeigneten Qualitätssicherungsmaßnahmen. Die Analyse der PCDD/F und DL-PCB erfolgte im Rahmen von retrospektiven Studien. Die erhaltenen Analysenergebnisse wurden mit den europäischen Vorgaben (Biota-UQN) verglichen.

In einem weiteren vom Umweltbundesamt organisierten Projekt wurden Brassen, Flussbarsch und Rotaugen in einem ausgewählten Probenahmegebiet gefangen und nach Größe bzw. Alter gruppiert. Die Muskulatur der rechten Fischhälften wurde getrennt vom restlichen Fisch entsprechend der Gruppierung zu Poolproben aus jeweils mindestens fünf Individuen vereinigt und ebenfalls u.a. auf ausgewählte Organochlorpestizide (darunter HCB) sowie PCDD/F und DL-PCB hin analysiert. Auch diese Ergebnisse werden mit den europäischen Vorgaben (Biota-UQN) verglichen.

Schlussfolgerungen und daraus ableitbare Empfehlungen für ein Biotamonitoring entsprechend den Vorgaben der Wasserrahmen-Richtlinie werden präsentiert.

Projektpartner:

- Umweltbundesamt Berlin
- Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie (Fraunhofer IME), Schmallenberg
- Universität Trier – FB Biogeographie

**Mittwoch, 10.09.2014, 11:45 Uhr Physik Hörsaal III**

## H4 - Kontamination urbaner Böden durch Erdölkohlenwasserstoffe in Accra, Ghana

Schatz Marlene<sup>1</sup>, Leonard Böhm<sup>1</sup>, Samuel GK Adiku<sup>2</sup>, Rolf-Alexander Düring<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut für Bodenkunde und Bodenerhaltung, Justus-Liebig-Universität Gießen,

<sup>2</sup>Department of Soil Science, University of Ghana

marlene.r.schatz@umwelt.uni-giessen.de

In Accra, der Hauptstadt Ghanas, existieren zahlreiche Autowerkstätten und Tankstellen, welche sich meist ohne Schutzvorrichtungen auf unversiegeltem Boden befinden. Häufig wird Altöl auf die Flächen aufgebracht, um die Bodenoberfläche zu befestigen und Staubbildung zu verhindern. Die verwendeten Mineralöle und -fette gelangen so ungehindert in Böden und Gewässer. Schmieröle und Kraftstoffe auf Mineralölbasis sowie darin enthaltene Additive werden als umweltgefährlich und gesundheitsschädlich eingestuft. Zudem können Altöle mit Schwermetallen und persistenten organischen Schadstoffen angereichert sein.

Bisher existieren keine Studien und Daten über die Höhe und das Ausmaß der Belastungssituation in Ghana.

Böden von fünf Autowerkstätten und einer Tankstelle im urbanen und suburbanen Accra wurden in zwei Tiefenstufen beprobt. Kontrollproben wurden auf nahegelegenen Grünlandflächen entnommen. Die Extraktion erfolgte mittels Ausschütteln in Heptan und Aceton. Zur Analyse diente ein GC/FID. Um Auswirkungen auf die Bodeneigenschaften beurteilen zu können, wurden bodenkundliche Standardparameter ermittelt. Analysen zur Ermittlung von PCB-, PAK- und Metallgehalten der Proben sollten Aufschluss darüber geben, ob eine Belastung mit vergesellschafteten Stoffen besteht.

Die Ergebnisse zeigen an vier Standorten eine starke Kontamination der Böden mit schwer- bis mittelflüchtigen Mineralölkohlenwasserstoffen (MKWs) ( $144 \text{ 31} - 284 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Zwei Standorte weisen geringere aber dennoch deutlich erhöhte MKW Konzentrationen auf ( $144 - 3 \text{ 718 mg kg}^{-1}$ ). An stark kontaminierten Standorten findet eine Verlagerung bis in mind. 30 cm Tiefe statt. Die Konzentrationen sind vergleichbar mit gemessenen MKW Gehalten in Marschböden der spanischen Küste nach dem Unglück der Prestige und liegen deutlich über bisher publizierten Werten von Autowerkstattböden in anderen Ländern.

Die Böden der Autowerkstätten zeigen im Vergleich zu den Kontrollen keine erhöhten Metallkonzentrationen auf. Gemessene Konzentrationen sind vergleichbar mit anderen Großstädten, bis auf außergewöhnlich hohe Gehalte von Blei ( $83.3 - 8 \text{ 610 mg kg}^{-1}$ ), Nickel ( $5.5 - 128 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Kupfer ( $42.2 - 802 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Zink ( $111 - 2 \text{ 275 mg kg}^{-1}$ ) und Chrom ( $19.9 - 586 \text{ mg kg}^{-1}$ ) im urbanen Accra.

Eine Kontamination mit PCBs konnte nicht festgestellt werden. In einzelnen Proben waren alkylierte Derivate von Phenanthren und Anthracen nachweisbar.

Die MKW Konzentrationen stellen eine Gefahr für Mensch und Umwelt dar und erfordern Gegenmaßnahmen. In zukünftigen Forschungsvorhaben sollten unter anderem die räumliche Ausdehnung der Kontamination sowie die Identifizierung möglicher Pfade in die Nahrungskette untersucht werden.

**Mittwoch, 10.09.2014, 12:05 Uhr Physik Hörsaal III**



## H5 - Einfluss des Filtereffekts auf die Anreicherung von Schwermetallen und Stickstoff in Moosen

Kluge Michaela, Winfried Schröder  
Uni Vechta  
michaela.kluge@uni-vechta.de

Hintergrund und Methoden: Atmosphärischer Stoffeintrag (Deposition) von Schwermetallen (HM) und Stickstoff (N) können die Artenzusammensetzung von Ökosystemen langfristig verändern. Vor allem Wälder sind aufgrund des Filtereffekts ihres Kronendaches besonders von gegenüber umliegenden Flächen erhöhter Deposition betroffen. In der vorliegenden Untersuchung wurden in den Jahren 2012 (Kluge et al. 2013) und 2013 in Anlehnung an das im ICP Vegetation durchgeführte europäische Moosmonitoring in Nordwestdeutschland Moose sowohl auf Freiflächen als auch unter der Kronentraufe von Waldbeständen gesammelt sowie HM- und N-Konzentrationen untersucht. Die N-Gehalte wurden in atmosphärische Stickstoffeinträge umgerechnet (Schröder et al. 2014) und Überschreitungen kritischer Wirkungsschwellen für N identifiziert.

Ergebnisse und Diskussion: Im Vergleich zu den N-Konzentrationen in den Moosen, die auf Freiflächen gesammelt wurden (Mittelwert 2012:  $7.4 \text{ kg ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$ , 2013:  $11.1 \text{ kg ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$ ), waren die N-Konzentrationen innerhalb der Kronentraufe nahezu vierfach so hoch (2012:  $26.6 \text{ kg ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$ , 2013:  $31.9 \text{ kg ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$ ). An 27% (2012) bzw. 37% (2013) der untersuchten Standorte wurde die kritische Belastungsgrenze überschritten. Die Werte von Kupfer (Cu), Blei (Pb) und Zink (Zn) waren in der Kronentraufe höher als auf Freiflächen (Durchschnitt über beide Jahre: Cu  $8.5 \text{ mg kg}^{-1}$ , Pb  $2.7 \text{ mg kg}^{-1}$ , Zn  $45.7 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Cadmium (Cd), Chrom (Cr), Nickel (Ni) und Quecksilber (Hg) zeigten keine systematischen Unterschiede zwischen Freifläche und Traufbereich.

### Literatur

Kluge M. et al 2013. Environ Sci Europe, 25(26):1-13, + 4 suppl files).  
Schröder W. et al. 2014. Ecol Ind 36:563-571.

**Mittwoch, 10.09.2014, 14:00 Uhr Physik Hörsaal III**

## H6 - Estimating atmospheric deposition of heavy metals in Germany using LOTOS-EUROS model calculations and data from biomonitoring

Stefan Nickel<sup>1</sup>, Winfried Schröder<sup>1</sup>, Martijn Schaap<sup>2</sup>

<sup>1</sup>University of Vechta – Chair of Landscape Ecology, Vechta

<sup>2</sup>TNO - Dept. of Climate, Air and Sustainability, Utrecht, The Netherlands

stefan.nickel@uni-vechta.de

Impacts of heavy metal (HM) emissions on air quality and ecosystems can be assessed by measuring HM concentration in atmospheric deposition sampled by technical devices and biomonitors such as mosses or by numeric modelling. Deposition maps calculated within the European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP) are based on deposition modelling and mapping with a spatial resolution of 50 x 50 km (Tørseth et al. 2009). The LOTOS-EUROS model produces land use-specific deposition data with a spatial resolution of 7 x 7 km (Buitjes et al 2014). In addition to deposition modelling, since 1990 the European Moss Survey (Harmens et al 2010) every 5 years provides measurements on HM concentrations in mosses which can be used to estimate deposition. In Germany a network with 700-1000 moss sampling sites could be established. All over Europe, up to 7000 sites are sampled. Further data of HM accumulation in biota (i.e. needles or leaves) has been produced in (international) monitoring programmes (ICP Forests, German Environmental Specimen Bank).

This paper aims at comparing modelled data from LOTOS-EUROS with available information on HM concentration in different biomonitors sampled in 2005 and 2010. Statistical relations between the modelled HM deposition and related bioaccumulation (Cd, Cu, Pb, Zn) were quantified by regression analyses (Buitjes et al 2014). It will be presented, how the regression functions can be used to transform HM concentration in biomonitors into deposition rates and maps (Schröder et al. 2011).

### References

Buitjes P et al 2014. Impacts of heavy metal emissions on air quality and ecosystems in Germany. 1st Progress Report on behalf of the Federal Environment Agency of Germany. Dessau. April 2014.

Harmens H et al 2010. Environ Pollut 158:3144-3156.

Schröder W et al 2011. Environ Sci Europe 2011, 23(19):1-14.

Tørseth K et al 2012. Atmos Chem Phys 12:5447-5481.

**Mittwoch, 10.09.2014, 14:20 Uhr Physik Hörsaal III**

### H7 - Spurenmetalle in Haarproben von Fledermäusen mit unterschiedlicher Habitatnutzung

Flache Lucie<sup>1</sup>, Sezin Czarnecki, Rolf-Alexander Düring, Uwe Kierdorf, Jorge A. Encarnacao  
<sup>1</sup>Justus-Liebig-Universität Gießen  
Lucie.Flache@bio.uni-giessen.de

Spurenmetalle sind natürlichen Ursprungs, gelangen jedoch durch den Abbau und die Verwendung stets in alle Umweltkompartimente, wo sie sich vor allem in Böden und Sedimenten in höheren Konzentrationen anreichern. Damit sind sie für Organismen wie Insekten bioverfügbar und gelangen in insektivore Nahrungsketten. Ganz besonders insektivor lebende Fledermäuse sind gefährdet, sich durch toxisch wirkende Spurenmetalle zu vergiften. Fledermäuse haben eine übersteigerte Nahrungsaufnahme, sind langlebig und einige Arten leben synanthrop. Um eine mögliche Belastung von Fledermäusen unterschiedlicher Habitatnutzung mit Spurenmetallen zu untersuchen, wurden Haarproben von den waldbewohnenden Fledermausarten *Myotis bechsteinii*, *Myotis nattereri*, *Myotis myotis*, *Plecotus auritus* sowie von synanthrop lebenden Fledermausarten *Pipistrellus pipistrellus*, *Myotis daubentonii* und *Nyctalus noctula* auf Spurenmetalle analysiert. Die Haarproben wurden mittels einer miniaturisierten Mikrowelle aufgeschlossen und anschließend die Spurenmetalle mit Hilfe von ICP-OES qualifiziert und quantifiziert. Als Fledermausart mit der ausgeprägtesten Synanthropie zeigt *P. pipistrellus* die höchsten Konzentrationen verkehrsbedingter Spurenmetalle mit Medianwerten von 0,97 µg/g für Cadmium, 40,8 µg/g für Blei und 313 µg/g für Zink. Bei Molybdän, einem weiteren verkehrsbedingten Spurenmetall weisen alle synanthropen Arten höher Medianwerte (z.B. *M. daubentonii*: 4,96 µg/g) als die waldbewohnenden Arten (z.B. *M. bechsteinii*: 0,89 µg/g) auf. *N. noctula*, eine Fledermausart mit einem hohen Anteil an Wiesen und Flusstälern in seinem Nahrungshabitat, zeigt im Vergleich zu den anderen Arten höhere Medianwerte von Kupfer (125 µg/g) und Mangan (83,9 µg/g), die meist in Pestiziden eingesetzt werden. Der Vergleich mit Referenzwerten aus einer Studie deutet eine Gefährdung durch das toxische Spurenmetall Blei für *P. pipistrellus* an. Diese Studie zeigt, dass Haarproben von Fledermäusen geeignete Werkzeuge sind um Spurenmetalle nachzuweisen. Mit Hilfe der Ergebnisse konnten artspezifische Unterschiede bei den Fledermäusen festgestellt werden, die nur anhand des Wissens über die Spurenmetalle und deren Vorkommen sowie die Kenntnisse über die Fledermausarten erklärt werden können.

**Mittwoch, 10.09.2014, 14:40 Uhr Physik Hörsaal III**

# Vorträge

 Aquatische Ökotoxikologie



## 11 - Methylene-4,4'-dianiline: review of aquatic and terrestrial ecotoxicity

Schupp Thomas<sup>1</sup>, Robert J. West, Bart Bossuyt, Hand Almendinger

<sup>1</sup>FH Münster

thomas.schupp@fh-muenster.de

Over the last decades, many different ecotoxicity tests were performed with methylene-4,4'-dianiline (MDA; CAS-No. : 101-77-9). In the aquatic area, daphnia magna appears to be the most sensitive species; data for acute tests spread over two orders of magnitude (48h-EC50 0.02 - 2.47 mg/L), whereas data for fish and algae are more robust. For sediment organisms, *Lumbriculus variegatus* turned out to be the most sensitive sediment species, compared to *Chironomus riparius* and *Hyalella azteca*. This result has a parallel in terrestrial ecotoxicity where *Eisenia fetida* is more sensitive than *Folsomia candida*. The high sensitivity of Annelida may be attributable to the high absorption rate of MDA to soil; species specific sensitivity is an alternative explanation and deserves further research. Concerning acute terrestrial data, the plant species *Lactuca sativa* is more sensitive than *Eisenia fetida* (17d-EC50 of 128 mg/kg d.w. versus 56d-EC50 of 333 mg/kg d.w.). Lowest chronic data where 2.4 mg/L (72h-EbC10 *S. capricornutum*), 0.00525 mg/L (21d-NOEC *D. magna*), 3.75 mg/kg d.w. (28d-NOEC *L. variegatus*) and 11 mg/kg d.w. (56 d-EC10 *E. fetida*).

**Mittwoch, 10.09.2014, 11:05 Uhr Physik Hörsaal IV**

### I2 - Potential use of planarians for environmental contaminants evaluation

Ribeiro Alyson Rogério<sup>1</sup>, Gisela de Aragão Umbuzeiro

<sup>1</sup>Laboratory of Ecotoxicology and Environmental Microbiology, Faculty of Technology, State University of Campinas – UNICAMP, Limeira, Sao Paulo, Brazil

alysonrogerio@yahoo.com.br

Freshwater planarians are worldwide distributed, have biological plasticity and a unique body regenerative capacity due to the presence of a somatic stem cell type called neoblasts. They are easily maintained under inexpensive laboratorial conditions and are sensitive for several compounds. For these reasons they have been used in ecotoxicological testing despite of the lack of national or international guidelines. This research aimed to verify the potential use of freshwater planarians (*Girardia tigrina*) in the mortality and regeneration delay endpoints to assess the toxicity of environmental contaminants, using literature-based protocols. The culture sensitivity of *G. tigrina* was monitored with zinc and chrome for comparison purpose. Our results indicate that zinc was the most suitable metal for this purpose, providing stable and reproducible responses in only 24h. The adopted protocols for regeneration and mortality test were efficient to assess the adverse effects of chemical agents (copper, an azo textile dye, atrazine), carbon nanotubes, wastewater and water samples from Carioba WWTP (Americana City, SP-Brazil) and Cristais River (Cajamar City, SP-Brazil), respectively. The regeneration test was the most sensitive endpoint and all analyzed substances showed toxicity for planarians, except carbon nanotubes. On the average, the planarian sensitivity for the tested contaminants was intermediary when compared to the usual and standardized crustacean and chordate ecotoxicity testing. The methods adopted in this research can be used as basis for the development of a testing guideline using freshwater planarians.

This work was part of the Thematic Project no. 2008/10449-7 financed by FAPESP, SP-Brazil. ARR also thanks FAPESP for the master fellowship, process no. 2009/12737-2.

**Mittwoch, 10.09.2014, 11:25 Uhr Physik Hörsaal IV**

### **13 - Populationsrelevante Auswirkungen von Carbamazepin in einer Multigenerationsstudie mit der Zuckmücke *Chironomus riparius***

Heye Katharina<sup>1</sup>, Dennis Becker, Matthias Oetken, Jörg Oehlmann

<sup>1</sup>Abt. Aquatische Ökotoxikologie, Goethe-Universität Frankfurt

heye@stud.uni-frankfurt.de

Obwohl die Verbrauchsmengen des Antiepileptikums Carbamazepin in den letzten Jahren stark rückläufig waren, können aufgrund seiner eingeschränkten Abbaubarkeit in vielen Oberflächengewässern weiterhin hohe Konzentrationen nachgewiesen werden.

Für Carbamazepin konnten reproduktionstoxische Effekte beim Zebrafisch (*Danio rerio*) und dem Wasserfloh (*Ceriodaphnia dubia*) gezeigt werden. Da sich diese Studien jedoch ausschließlich auf pelagische Organismen beziehen, wird in der eigenen Untersuchung die Zuckmücke (*Chironomus riparius*) als Vertreter der benthischen Fauna untersucht.

Um Aussagen zu populationsrelevanten Effekten und möglichen ökologischen Auswirkungen treffen zu können, werden als Endpunkte Mortalität, Emergenz, Geschlechterverhältnis und Fekundität in einer laufenden Multigenerationenstudie ermittelt, die als Grundlage für die Berechnung der Populationswachstumsrate dienen. Da *C. riparius* nicht den gesamten Lebenszyklus im Wasser verbringt, werden zwei unterschiedliche Szenarien als Multigenerationsstudien durchgeführt. Im ersten Szenario werden die aquatischen Lebensstadien der ersten beiden Generationen (Parental- und 1. Filialgeneration) kontinuierlich gegenüber Carbamazepin exponiert, wohingegen im parallel durchgeführten zweiten Szenario ausschließlich die aquatischen Lebensstadien der Parentalgeneration belastet werden. Die nachfolgenden Generationen werden ohne Exposition gegenüber Carbamazepin unter Kontrollbedingungen weitergeführt. Hierdurch sollen zum einen adaptive oder verstärkende Effekte im Verlauf einer chronischen Belastung (erstes Szenario) und zum anderen transgenerationale Effekte (zweites Szenario) ermittelt werden. Um zusätzlich geschlechtsspezifische Effekte abbilden zu können, wird ein Kreuzungsexperiment im Anschluss an die Multigenerationsstudie durchgeführt. Hier werden unbelastete Organismen mit belasteten Geschlechtspartnern gekreuzt, und die erhaltenen Ergebnisse werden mit denen der vorherigen Multigenerationsstudie verglichen.

Die Ergebnisse der laufenden Experimente werden im Rahmen der Tagung präsentiert und diskutiert.

Danksagung – Die Untersuchungen wurden im Rahmen des EU-Projekts ENDETECH durchgeführt, das im 7. Rahmenprogramm für Forschung, technologische Entwicklung und Demonstration unter der Vertragsnummer 282818 gefördert wird.

**Mittwoch, 10.09.2014, 11:45 Uhr Physik Hörsaal IV**

## 14 - Development and validation of a partial life-cycle test with *Potamopyrgus antipodarum*

Ruppert Katharina<sup>1</sup>, Cornelia Geiß, Agnes Sieratowicz, Ulrike Schulte-Oehlmann, Jörg Oehlmann

<sup>1</sup>Johann Wolfgang Goethe University  
k.ruppert@bio.uni-frankfurt.de

Standardized and internationally accepted OECD guidelines for the testing of chemicals with invertebrates currently include tests with arthropods and annelids but exclude molluscs, which represent the second largest clade next to the arthropods. However, molluscs are known to be uniquely sensitive to a number of endocrine disrupting chemicals (EDCs, e.g. organotins) and other substances (e.g. copper). Therefore the German Federal Environment Agency and the Department for Environment, Food and Rural Affairs of the United Kingdom supported the preparation of a Detailed Review Paper (DRP) on Molluscs Life-cycle Toxicity Testing[1]. The DRP proposed inter alia the parthenogenetic mud snail *Potamopyrgus antipodarum* as standard test organism. In the *P. antipodarum* reproduction test the number of embryos in the brood pouch, reflecting the individual reproduction effort in snails, and adult mortality serve as main endpoints.

The present study aims to develop and validate the partial life-cycle test on the reproduction of *P. antipodarum*. Here, the results of two validation studies of the reproduction test with the chemicals tributyltin (TBT) with nominal concentrations of 10 - 400 ng TBT-Sn/L and cadmium with concentrations of 3.13 - 25 µg/L at eleven laboratories are presented.

The mean embryo number in snails exposed to TBT decreased with increasing concentrations. Results show comparable mean (± SD) NOEC (55.2 ± 41.5 ng TBT-Sn/L) and LOEC (105 ± 78.1 ng TBT-Sn/L) values for TBT. The mean EC10 was 5.93 (± 2.83) ng/L indicating a good inter-laboratory reproducibility. The good reproducibility is also reflected in the reproduction test with cadmium. The mean EC10 value was 5.93 (± 2.83) µg/L. Mean NOEC and LOEC values were 5.87 (± 3.52) µg/L and 11.5 (± 5.94) µg/L, respectively.

The effect concentrations for TBT and cadmium are in good accordance with already published data. Both validation studies show that the reproduction test with *P. antipodarum* is a well suited tool to assess effects of EDCs and other chemicals.

Quellen:

[1] OECD. 2010. Detailed review paper on molluscs life-cycle toxicity testing. ENV/JM/MONO(2010)9, Paris, France.

Acknowledgement - The authors thank the German Federal Environment Agency for funding (UBA projects 370861402 and 371165417).

**Mittwoch, 10.09.2014, 12:05 Uhr Physik Hörsaal IV**



### **15 - Lauschen statt Töten: Entwicklung einer nicht-invasiven Nachweismethode für hormonell wirksame Substanzen mit (anti)androgenen und (anti)östrogenen Wirkmechanismen**

Hoffmann Frauke<sup>1</sup>, Werner Kloas<sup>1 2</sup>

<sup>1</sup>Leibniz-Institut für Gewässerökologie und Binnenfischerei Berlin

<sup>2</sup>Humboldt-Universität zu Berlin

f.hoffmann@igb-berlin.de

Viele Schadstoffe, die in die Umwelt gelangen, können mit dem Hormonsystem von Wirbeltieren interagieren und deren Physiologie und Entwicklung negativ beeinflussen. Um das Schädigungspotential solcher hormonell wirksamen Substanzen beurteilen zu können, werden in aller Regel in vivo-Tests eingesetzt, in denen u.a. die Beeinflussung von Biomarkern erfasst wird. Bei den existierenden Biomarkertests handelt es sich jedoch stets um invasive Techniken, nicht-invasive Methoden zur Beurteilung dieser Substanzen gibt es bisher nicht.

In einem semi-statischen System haben wir nun zeigen können, dass das Werberufverhalten männlicher Krallenfrösche (*X. laevis*) durch eine kurzfristige Exposition gegenüber hormonell wirksamen Substanzen, speziell gegenüber Substanzen mit (anti)androgenen und (anti)östrogenen Wirkmechanismen in minimalen, umweltrelevanten Konzentrationen ganz spezifisch beeinflusst wird. Diese charakteristischen Änderungen im Rufverhalten können daher als Marker für Substanzen mit einem entsprechenden Wirkmechanismus herangezogen werden. Mittels einer detaillierten Analyse verschiedener Rufparameter ist es uns gelungen auf dieser Grundlage eine nicht-invasive Screening-Methode für (anti)androgen und (anti)östrogen wirksame Substanzen zu entwickeln, mit der einerseits die vier verschiedenen Wirkmechanismen unterschieden und andererseits geringste Mengen an hormonell wirksamen Stoffen nachgewiesen werden können, ohne die Versuchstiere töten zu müssen.

Momentan optimieren und standardisieren wir diese Verhaltensversuche, um einen international anerkannten, normierten und nicht-invasiven Biomarker zum Screening von (anti)androgen und (anti)östrogen wirksamen Stoffen etablieren zu können. Hierfür führen wir Optimierungs- und Validierungsversuche in einer Durchflussanlage nach ASTM-Standards durch, in der die Konzentration der zu testenden Substanzen über den Expositionszeitraum konstant gehalten werden kann. Zudem führen wir Untersuchungen zur Analyse weiterer Positiv- und Negativsubstanzen und zur Optimierung des Testsystems durch (Verkürzung der Testdauer (bisher 96 h), Reduzierung der Versuchstieranzahl, mögliche Wiederverwendbarkeit von Testindividuen) und evaluieren ferner, ob mit diesem Testsystem auch Oberflächengewässer auf die Anwesenheit von Substanzen mit (anti)androgenen und (anti)östrogenen Wirkmechanismen gescreent werden können.

Sollte die Anwendbarkeit dieses Tests unter standardisierten Bedingungen weiter validiert werden können, könnte diese neu entwickelte, nicht-invasive Methode als hoch sensitiver Biomarker zur Detektion hormonell wirksamer Substanzen herangezogen werden und bisherige, invasive Methoden ablösen. Der Test wäre damit der erste Biomarkertest, der alle vier verschiedenen Wirkmechanismen dieser Stoffe differenziert, schnell und vergleichsweise preiswert nachweisen kann.

**Mittwoch, 10.09.2014, 14:00 Uhr Physik Hörsaal IV**

### **I6 - Implementierung von Genexpressionsanalysen in bestehende Fischtestrichtlinien zur Detektion endokrin aktiver Substanzen**

*Teigeler Matthias<sup>1</sup>, Martina Fenske, Viktoria Schiller, Jean Bachmann, Jasmin Brückner, Sabine Konradi, Christoph Schäfers*

*<sup>1</sup>Fraunhofer IME*

*matthias.teigeler@ime.fraunhofer.de*

Um die Effekte hormonaktiver Substanzen auf Fische zu untersuchen, sind inzwischen eine Reihe von Testrichtlinien unter Regie der OECD validiert worden. Die Untersuchung von physiologischen Parametern im Rahmen dieser Tests ist üblicherweise begrenzt auf die etablierten Biomarker wie Vitellogenin oder Spiggin in Blutplasma oder Lebergewebe. Insbesondere molekulare Parameter könnten aber eine zusätzliche Informationsquelle zur Interpretation von apikalen Effekten darstellen, da sie eine hohe Sensitivität aufweisen und sehr kurzzeitig reagieren. Darüber hinaus bietet die stetige Weiterentwicklung der Genomics - Methoden eine deutliche Verbesserung der Interpretationsmöglichkeiten auch von populationsrelevanten Effekten.

In dieser Studie wurde ein Fish Sexual Development Test (FSDT, OECD TG 234) mit der Testspezies Zebraquarienfisch durchgeführt und um die Untersuchung von Expressionsprofilen ausgewählter Gene erweitert. Abschließend soll bewertet werden, ob die Aussagekraft der Richtlinie durch die Implementierung von molekularen Markern verbessert werden kann.

Der nicht-steroidale Aromatasehemmer Fadrozol-Hydrochlorid wurde als Testsubstanz ausgewählt und in den nominalen Testkonzentrationen 10, 32 und 100 µg/L kontinuierlich dosiert. Die Testkonzentrationen wurden testbegleitend unter Verwendung eines LC/MS Systems analytisch verifiziert. Zur Genexpressionsanalyse wurde eine semi-quantitative Real time PCR Methode (qPCR) etabliert und mit Fischen von unterschiedlichen Probenahmezeitpunkten durchgeführt.

Eine Entnahme von Fischen wurde nach 48h (Fischembryos), nach 96h (Eleutheroembryos), nach 28 und 62 Tagen durchgeführt. Die untersuchten Gene wurden auf Basis von eigenen DNA Microarray Analysen sowie einer Literaturrecherche ausgewählt.

Vorliegende Ergebnisse zeigen eine Reduzierung der Überlebensrate der Larven bei 32 und 100 µg Testsubstanz/L nach 28 Tagen. Eine deutliche Verschiebung des Geschlechterverhältnisses in Richtung der Männchen konnte in allen Testkonzentrationen beobachtet werden. Preliminäre Daten geben Hinweise darauf, dass die Expression der östrogen regulierten Gene für Vitellogenin (vtg1) in den Larven nach 48h herunter reguliert wurden. Eine Verringerung der Genexpression zeigte sich darüber hinaus für die Gene kiss1ra sowie gnhr4. Die Abnahmen weisen allerdings keine klare Dosis-Wirkungsbeziehung auf. Nach 96h zeigte sich für die Gene für Vitellogenin (vtg1) und gnhr2 eine Abnahme der Genexpression. Auch diese waren nicht zwingend dosisabhängig. Die Analyse der späteren Probenahmezeitpunkte war zum Zeitpunkt der Abstract-Einreichung noch nicht abgeschlossen.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass die Geneexpressionsanalyse bereits im Larvenstadium mit hoher Sensitivität Antworten auf Genomebene anzeigen kann.

**Mittwoch, 10.09.2014, 14:20 Uhr Physik Hörsaal IV**

### **I7 - The Cascade of the Aryl-Hydrocarbon-Receptor during Embryogenesis of the Zebrafish (*Danio rerio*) after exposure to PCB126**

*Alert Henriette<sup>1</sup>, Henner Hollert, Steffen Keiter*

*<sup>1</sup>RWTH Aachen*

*henriette.alert@bio5.rwth-aachen.de*

The present study is a consequence of specific questions about molecular processes in the early development of zebrafish that have arisen from remarkable results of the research project DanTox. There, gene expression analyses of the phase I metabolism demonstrated a significant decline of several CYP1 genes at 72 hours post fertilization (hpf) after an exposure of an equally lasting period to an inducer of the arylhydrocarbon-receptor (AhR). At the same exposure time a proteome analysis revealed a significant reduction of the heatshock protein 90 $\beta$  (HSP90 $\beta$ ) which acts as a cofactor for the ligand-binding ability of the AhR. The receptor is an important protein in the process of elimination and biotransformation of xenobiotika and hence in many cases responsible for their effect.

In order to gain a deeper insight into these processes the present study examines the influence of PCB126, which is also an activator of the AhR, on the signaling pathway during embryogenesis of the zebrafish more in detail. Therefore, recently fertilized embryos are exposed to PCB126 till a maximum age of 120 hpf. Every four hours the amount of mRNA is measured by quantitative PCR. The selected genes refer to proteins that take part in the AhR cascade (e.g. HSP90 $\beta$ , AIP, ARNT, AhR-Repressor). In addition the influence of PCB126 on the hatching rate is determined.

By increasing the detailed knowledge on the interactions between the reaction-partners in the cascade of the AhR international standard test protocols like OECD guideline 236 (Fish Embryo Acute Toxicity (FET) Test) will receive a stronger relevance in the field of chemical testing. In addition, increasing the reliability of test systems that are not considered as animal experiments will contribute to the establishment of rather molecular methods that can reduce animal experiments in testing chemicals.

The project is funded by the Deutsche Bundesstiftung Umwelt DBU.

**Mittwoch, 10.09.2014, 14:40 Uhr Physik Hörsaal IV**

## Poster

### Bioverfügbarkeit und Bioakkumulation



### **P1 - Estrogene Effekte von NSO-heterozyklischen Aromaten im ER CALUX mit der humanen Mammakarzinomzelllinie T47Dluc**

*Brinkmann Markus<sup>1</sup>, Sibylle Maletz, Martin Krauss, Kerstin Bluhm, Sabrina Schiwy, Jochen Kuckelkorn, Andreas Tiehm, Werner Brack, Henner Hollert*

*<sup>1</sup>Institut für Umweltforschung, RWTH Aachen University  
markus.brinkmann@bio5.rwth-aachen.de*

Boden und Grundwasser an stillgelegten Industriestandorten, z.B. Holzimprägnierwerken oder Kokereien, können hohe Konzentrationen NSO-heterozyklischer Kohlenwasserstoffe (hetero-PAK) enthalten. Aufgrund ihrer vergleichsweise hohen Wasserlöslichkeit werden hetero-PAK im Grundwasser über weitere Strecken transportiert als ihre homozyklischen Analoga, wo sie lange Kontaminationsfahnen bilden können. Hetero-PAK können eine Vielzahl toxikologischer Effekte hervorrufen. Erst kürzlich wurde durch wirkungsorientierte Analytik gezeigt, dass Grundwasserfraktionen mit hoher estrogener Aktivität neben anderen Kontaminanten auch hohe Konzentrationen von hetero-PAK und deren hydroxylierten Metaboliten enthielten.

Zur Prüfung dieser ersten Hinweise wurden ausgesuchte hetero-PAK mithilfe des Lyticase-unterstützten Yeast Estrogen Screen (LYES) und des ER CALUX auf ihre estrogene Aktivität getestet. Alle untersuchten Substanzen zeigten keine Aktivität im LYES. Acridin, Xanthen, Indol, 2 Methylbenzofuran, 2,3-Dimethylbenzofuran, Dibenzofuran, Dibenzothiophen, Chinolin und 6-Methylchinolin zeigten dagegen eine deutliche estrogene Wirksamkeit im ER CALUX, mit Estradiol Äquivalenzfaktoren (EEF) zwischen  $2.85 \cdot 10^{-7}$  und  $3.18 \cdot 10^{-5}$ . Damit konnte eine moderate Potenz vergleichbar mit der von anderen nicht-steroidalen Xenoöstrogenen (z.B. Alkylphenolen und Bisphenol A) nachgewiesen werden. Die ER CALUX-Zelllinie T47Dluc war dazu in der Lage die meisten Substanzen zu metabolisieren. Neben Sulfaten, Sulfoxiden und N-Oxiden konnten Hydroxide und deren Keto-Tautomere, welche eine hohe Bindungsaffinität zum Estrogenrezeptor besitzen, mithilfe von Flüssigchromatographie mit hochauflösender Tandem-Massenspektrometrie (LC-HRMS/MS) nachgewiesen werden. Aufgrund der teils hohen Konzentrationen im Grundwasser kann ein Risiko durch hetero-PAK und deren Metabolite nicht ausgeschlossen werden. Insbesondere eine humantoxikologische Komponente sollte Gegenstand zukünftiger Forschungsvorhaben sein.

## P2 - Verteilung neuartiger halogener Flammenschutzmittel zwischen marinen Sedimenten und benthischen Fischen

Busch Julia Friederike<sup>1</sup>, Roxana Sühling, Ralf Ebinghaus

<sup>1</sup>Helmholtz-Zentrum Geesthacht

julia.busch@hzg.de

Halogenierte Flammenschutzmittel sind eine wichtige Gruppe der Flammenschutzmittel, die universal eingesetzt wird.

Durch ein gesetzliches Verbot werden seit 2004 Polybromierte Diphenylether (PBDEs) weniger genutzt, dafür gewinnen alternative bromierte und chlorierte Flammenschutzmittel an Bedeutung, deren Auswirkungen noch wenig untersucht sind. Man kann aufgrund ähnlicher Grundstrukturen jedoch von ähnlich negativen Eigenschaften wie die der PBDEs ausgehen.

Flammenschutzmittel gelten als toxisch und persistent. Wenn diese Stoffe ins Meer gelangen, können diese in Sedimenten und im Nahrungskreislauf akkumulieren. So akkumulieren Flammenschutzmittel auch in Klieschen, welche als Speisefische genutzt werden.

Ziel dieser Studie war es, die Belastung von Sedimenten und Klieschen aus der Nordsee mit verbotenen und alternativen Flammenschutzmittel zu quantifizieren und vergleichen.

Hierzu wurden 25 Klieschen aus der Nordsee und 5 Sedimentproben aus Elbe und Nordsee untersucht.

Die Proben wurden mittels Accelerated Solvent Extraction (ASE) und Gelpermeationschromatographie (GPC) präpariert und mit einer GC-MS/MS vermessen.

Des Weiteren wurden Biota-Sediment-Bioakkumulationsfaktoren (BSAFs) berechnet.

Ergebnisse zeigen, dass sowohl die verbotenen PBDEs, als auch die alternativen bromierten Flammenschutzmittel und Dechlorane in der Umwelt vorhanden sind. Die alternativen bromierten Flammenschutzmittel zeigen dabei eine steigende Relevanz als Umweltkontaminant, da die Konzentrationen sowohl im Sediment als auch in der Kliesche höher sind als die der anderen Stoffgruppen.

In der Kliesche konnten vier der neun analysierten PBDEs detektiert werden. Dabei hatte BDE47 die höchste Konzentration mit 218 pg/g ww. Von zwölf analysierten Dechloranen konnten drei detektiert werden, von denen Dec602 mit 17 pg/g ww die höchsten Konzentrationen aufwies. Tetrabromcyclooctan (TBCO) wies mit 4136 pg/g ww die höchsten Konzentrationen der fünf detektierten alternativen bromierten Flammenschutzmittel auf.

In den Sedimenten konnten vier der neun analysierten PBDEs detektiert werden. Davon hatte BDE100 mit 8 pg/g ww die höchste Konzentration. Von zwölf analysierten Dechloranen konnten vier detektiert werden, von denen Dechloran Plus mit 29 pg/g ww die höchste Konzentration der Dechlorane im Sediment aufwies.

Von den fünf detektierten alternativen bromierten Flammenschutzmitteln entstand die größte Belastung der Sedimente durch TBCO mit 245 pg/g ww.

Auf Grundlage der BSAFs kann angenommen werden, dass Dec602 in Fischen besonders stark akkumuliert und damit in den Nahrungsmittelkreislauf eingebracht wird.

### **P3 - Desorption und Bioverfügbarkeit von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen aus natürlichen Sedimenten**

*Zimmer Miriam<sup>1</sup>, Kathrin Eichbaum, Markus Brinkmann, Sebastian Buchinger, Georg Reifferscheid, Henner Hollert*

*<sup>1</sup>Institut für Umweltforschung RWTH Aachen*

*miriam.zimmer@bio5.rwth-aachen.de*

Während sich die Qualität der Oberflächengewässer in Deutschland in den letzten Jahrzehnten deutlich verbessert hat, stellen kontaminierte Altsedimente noch immer ein signifikantes Risiko für die Qualitätsziele der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie dar. Für eine umfassende Risikobewertung und das Sedimentmanagement von belasteten Standorten ist nicht nur die Gesamtkonzentration dieser Schadstoffe im Sediment, welche durch erschöpfende Extraktionsmethoden wie Soxhlet- oder Hochdruckflüssigkeitsextraktion (PLE) bestimmt werden kann, wichtig; vor allem ist die Bioverfügbarkeit dieser Substanzen und deren Desorptionskinetik in diesem Zusammenhang ein zentrales Thema. Im Rahmen des Kooperationsprojektes „DioRAMA“ wurden die Bioverfügbarkeit und die Desorptionseigenschaften von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in drei verschiedenen Sedimenten aus Rhein und Elbe bestimmt. Sediment aus dem Hafen Ehrenbreitstein am Rhein in Koblenz wurde aufgrund der mäßigen Belastung ausgewählt. Die Sedimente vom Probenahmestandort „Zollelbe“ bei Magdeburg und aus der Elbe bei Prossen in der Nähe der tschechischen Grenze wurden aufgrund ihres hohen Belastungsgrades ausgewählt. Die Desorption der Schadstoffe wurde mit Hilfe der „Infinite sink“-Methode mit Tenax® TA als Adsorptionsmittel in einem Sediment/Wasser-System bestimmt. Für diese Studie wurden zwei verschiedene Herangehensweisen gewählt: Ansätze mit losen Tenax Körnchen und Ansätze mit PTFE-Säckchen, die mit den Körnchen gefüllt wurden. An Tag 2, 4, 7, 14, 28 und 53 wurden die Körnchen ausgetauscht und mit n-Hexan extrahiert. Anschließend wurden die Extrakte mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) auf PAK analysiert. Die Sedimente aus Ehrenbreitstein wiesen eine geringe Belastung durch PAK auf, zeigten jedoch eine hohe prozentuale Desorption einzelner PAK. Das Sediment aus der Zollelbe war deutlich höher belastet; der über die Wasserphase verfügbare PAK-Anteil war jedoch vergleichbar zum Sediment aus Ehrenbreitstein und Prossen. Es zeigte sich, dass die Desorption von PAK nicht nur von den Eigenschaften dieser Substanzen, sondern auch von der Korngrößenverteilung und dem organischen Anteil der Sedimente abhing. Der Ansatz mit dem PTFE Säckchen stellte sich im Vergleich zum Ansatz mit den losen Tenax Körnchen als überlegene Variante heraus. Die Säckchen boten eine einfachere Handhabbarkeit und eine vergleichbare oder bessere Substanzrückgewinnung. Eine Kombination von erschöpfenden „Worst-case“ Extraktionsmethoden wie Soxhlet-Extraktion und Hochdruck-Flüssigkeitsextraktion (PLE) für chemische Stoffanalysen und Biotests mit bioverfügbarkeitsabbildenden Desorptionsstudien stellt eine bessere Grundlage für die Bewertung der Risiken von organischen Schadstoffen innerhalb des Sedimentmanagements dar.

**P4 - Kombination der Analytik von PAK und Benzenpolycarbonsäuren sowie der Sedimentpetrographie zur Quellidentifizierung von PAK als Indikator für Black Carbon und ihre Bioverfügbarkeit**

*Hindersmann Benjamin<sup>1</sup>, Molt C.<sup>2</sup>, Denneborg M.<sup>2</sup>, Achten C.<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Institut für Geologie und Paläontologie - Angewandte Geologie, Universität Münster*

*<sup>2</sup>AHU AG Wasser Boden Geomatik, Aachen*

*b\_hind01@uni-muenster.de*

Bergbauregionen, in denen Steinkohle gewonnen und industriell verwertet wurde sind oft durch erhöhte Konzentrationen von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in den Oberböden gekennzeichnet. Einerseits enthalten Steinkohlen geogene PAK (petrogen) und andererseits werden die Aromaten bei unterschiedlichsten thermischen Prozessen gebildet (pyrogen). Steinkohlen, Ruß und Holzkohlen wirken darüber hinaus als effektive Geosorbenten in den Böden und vermindern die Bioverfügbarkeit von PAK und damit ggf. die Toxizität der Böden.

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung einer neuen Methodenkombination zur verbesserten Einschätzung und Bewertung des Gefährdungspotentials und der Bioverfügbarkeit von PAK aus Böden und technogenen Substraten. Für die Untersuchung von systematischen Zusammenhängen zwischen der Verfügbarkeit von PAK und anwesenden Geosorbenten wie z. B. Black Carbon (BC) in häufig vorkommenden technogenen Substraten und Böden wird eine Kombination aus umfassender PAK-, Benzenpolycarbonsäuren (BPCA)-Analytik und Sedimentpetrographie angewendet. Es wird ein Zusammenhang zwischen PAK-Mustern und dem auf der Basis von oxidierten aromatischen Ringen ermittelten BC-Anteil bzw. den übrigen Geosorbenten erwartet. Die Leistungsfähigkeit der BPCA-Analytik zur Bestimmung des BC soll hinsichtlich des ggf. zusätzlichen Auftretens von petrogenen PAK und schließlich anhand der Umweltproben überprüft werden. Die sedimentpetrographische Analyse mittels Mikroskop stellt im Gegensatz zu chemischen, indirekten Methoden eine der wenigen, wenn nicht die einzige Methode zur direkten Identifizierung von Geosorbenten in Bodenproben dar. Sie soll hier zur Aufklärung der für die chemischen Ergebnisse verantwortlichen Teilkomponenten in den Proben dienen. Nach der Analyse einzelner Geosorbentmaterialien und Referenzmaterialien durch die Methodenkombination sollen Bodenproben bzw. technogene Substrate aus dem Ruhrgebiet untersucht werden. Erste Ergebnisse werden im Rahmen dieses Beitrages präsentiert.



### **P5 - Einfluss von Geosorbenten auf die Robustheit der Resorptionsverfügbarkeit von PAK aus Böden**

*Kons Sandra<sup>1</sup>, Wiebke Meyer, Christine Achten*

*<sup>1</sup>Institut für Geologie und Paläontologie - Angewandte Geologie  
achten@uni-muenster.de*

Für die Risikobewertung von Schadstoff-belasteten Bodenpartikeln nach oraler Aufnahme durch den Menschen werden unterschiedliche in vitro Verdauungsmodelle (physiologically based extraction tests, PBET) genutzt. Dabei wird der für die Resorption im Magen-Darm-Trakt zur Verfügung stehende Anteil der Schadstoffe bestimmt, der durch den mobilisierten Anteil aus der Bodenprobe in künstlichen Verdauungssaft gekennzeichnet ist (orale Resorptionsverfügbarkeit).

Bisher durchgeführte Untersuchungen zu Resorptionsverfügbarkeiten von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) aus Böden weisen große Variabilität der Ergebnisse auf. Zahlreiche Faktoren können die Ergebnisse beeinflussen, z. B. verwendetes PBET-Modell, Zusatz von Nahrungsmitteln, betrachtete PAK, Korngröße der Probe, Corg-Gehalt, etc.)

Die Hypothese für diese Studie ist, dass in der Probe vorhandene Geosorbenten einen systematischen Einfluss auf die Ergebnisse haben und sich bei Verwendung identischer Versuchsbedingungen Variationen aus Bodenproben durch den Gehalt und die Art vorhandener Geosorbenten zu einem großen Anteil erklären lassen.

Dazu wurde zunächst der Einfluss von vier unterschiedlichen Referenz-Geosorbenten untersucht: Quarzsand (Analytical Grade, gegläht), Ton (Na-Montmorillonit Tonmineral), Torf (Pahokee Peat Soil, Beispiel für ein thermisch nicht beeinflusstes organisches Material) und Holzkohle ("Sommerhit", Beispiel für Black Carbon) wurden mit einer Auswahl toxischer, höhermolekularer deuterierter PAK gespikt (10 mg/kg je Substanz) und jeweils als Einzelmaterialien im gewählten PBET-Modell untersucht. Das verwendete Modell basiert auf Hack & Selenka (1996) sowie der DIN 19738 und wurde in einer modifizierten Form (Zentrifugation/Filtration, Triplikate, Korngröße, etc.) angewendet.

Auffällig ist die nahezu vollständige Reduktion der PAK-Resorptionsverfügbarkeit ( $0,1 \pm 0,1\%$  für  $\Sigma 10$  PAK-d) bei Anwesenheit der Holzkohle (Black Carbon). Dagegen war die PAK-Resorptionsverfügbarkeit aus der Torfprobe mit  $6,4 \pm 2,2\%$ , vergleichbar mit der aus dem Ton ( $4,8 \pm 1,1\%$ ). Die höchste PAK-Resorptionsverfügbarkeit von  $26,9 \pm 7,5\%$  (bzw. die geringste Sorption) wurde aus dem Quarzsand ermittelt. Vergleichbar mit den Kenntnissen über die PAK-Sorption im Wasser-Feststoff-System zeigen die Ergebnisse einen systematischen Einfluss der verschiedenen Geosorbenten. Auch in diesem System spielt Black Carbon als sehr starker Sorbent eine sehr wichtige Rolle. Weitere Untersuchungen mit Referenz-Geosorbent-Mischungen sowie natürlichen Bodenproben sollen das Verständnis des Einflusses verschiedener Geosorbenten auf die PAK-Resorptionsverfügbarkeit verbessern.

## **P6 - Aktualisierung der DIN 19738 - Resorptionsverfügbare Schadstoffanteile in Böden**

*Derz Kerstin<sup>1</sup>, Dieter Hennecke*

*<sup>1</sup>Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie IME*

*kerstin.derz@ime.fraunhofer.de*

Die direkte, orale Aufnahme von Schadstoffen mit kontaminierten Böden bzw. Bodenmaterialien stellt einen bedeutenden Expositionsplatz für Menschen dar und muss bei der Gefährdungsabschätzung einer Altlast bzw. einer Verdachtsfläche berücksichtigt werden. In der Bundesrepublik Deutschland wurde 2004 ein Laborverfahren entwickelt und normiert, mit welchem der resorbierbare Schadstoffanteil abgeschätzt werden kann: DIN 19738 (2004-07).

Mit dem Verfahren sollen die Verhältnisse im (Mund)-Magen-Darmtrakt des Menschen unter Laborbedingungen mit Hilfe synthetischer Verdauungssäfte (Magensaft, Darmsaft, optional Speichel) physiologienah simuliert werden. Das in-vitro-Verfahren bietet so eine realitätsnahe Abschätzung der Verfügbarkeit von partikelgebundenen Schadstoffen für den oralen Aufnahmepfad. Im Zuge der Novellierung der Bundesbodenschutzverordnung soll ebenfalls die Norm DIN 19738 aktualisiert werden. Ziel ist eine harmonisierte Norm, die robust und konservativ ist sowie verlässliche Daten liefert.

In einem ersten Schritt wurden auf der Basis von Literatur- und Erfahrungsdaten Verfahrensparameter identifiziert, die erhebliche Abweichungen der Analysedaten hervorrufen oder das Verfahren vereinfachen und robuster machen können. Für die Robustheitsuntersuchungen wurde sich zunächst auf diejenigen Verfahrensparameter fokussiert, die einen deutlichen Einfluss auf das Endergebnis haben und gleichzeitig auch die weiteren Arbeitsschritte stark beeinflussen. Dies sind:

- Einsatz von Nahrungsmittelbestandteilen (Milchpulver) bzw. deren Ersatz
- Einsatz von Enzymen
- Dauer der Simulation der Darmphase als wesentlicher Punkt der Arbeitsorganisation

Für die orientierenden Robustheitsuntersuchungen standen Böden zur Verfügung, die mit Benzo[a]pyren als relevanten Vertreter der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) oder mit Arsen (As), Blei (Pb) und Cadmium (Cd) kontaminiert waren.

Erste Ergebnisse belegen den starken Einfluss von Milchpulver bzw. Kondensmilch auf die Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen. Die Verwendung der proteolytischen Enzyme im Testsystem erwies sich als ein entscheidender Faktor, die zugegebenen Nahrungsbestandteile zu verdauen und so das stark dynamische Testsystem zu standardisieren.

**P7 - Einfluss langfristiger Nutzung verschiedener mineralischer Düngervariationen auf Bodeneigenschaften und den Transferfaktor**

*Czarnecki Sezin<sup>1</sup>, Rolf-Alexander Düring<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Institut für Bodenkunde und Bodenerhaltung, Justus-Liebig-Universität Gießen  
sezin.czarnecki@umwelt.uni-giessen.de*

Das Hauptziel dieser Studie war es, die Auswirkungen verschiedener mineralischer Düngervariationen auf Bodeneigenschaften (pH, Corg und KAK) und Pseudogesamt- und mobile Metallgehalte der Böden nach 14 jähriger Düngemittelanwendung zu untersuchen und die Auswirkungen 8 Jahre nach der Düngung zu bestimmen.

Die Anreicherung von Schadstoffen in Pflanzen aufgrund der steigenden Belastung der Umwelt besonders mit Schwermetallen durch Düngemittelanwendung gewinnt vor dem Hintergrund des gesundheitlichen Verbraucherschutzes zunehmend an Bedeutung. Besonders die in Nahrungs- und Futterpflanzen angereicherten Schwermetalle werden vom Menschen direkt bzw. indirekt über die Nahrungskette aufgenommen und zum Teil im menschlichen Körper akkumuliert.

Boden- und Pflanzenproben (*Lolium-Cynosuretum*) von vier verschiedenen Standorten südöstlich von Gießen (Hessen) mit unterschiedlichen Düngungsvarianten wurden intensiv untersucht. Die Gehalte von Cd, Cu, Mn, Pb und Zn wurden mit Mikrowellen unterstützter Königswasser Extraktion (MAE-AR), EDTA- und Ammoniumnitrat Extraktion im Boden bestimmt. Die Pflanzenproben wurden einer Mikrowelle unterstützter HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Extraktion (MAE-H) unterzogen. Die Elementanalytik erfolgte mittels ICP-OES. Zusätzlich zum Metallgehalt der Böden wurden chemische und physikalische Eigenschaften der untersuchten Böden bestimmt. Die relative Aufnahme von Metallen durch Pflanzen wurde mittels des Transferfaktors (TF) festgestellt.

Die Untersuchungen zeigten, dass eine signifikante Absenkung des pH-Wertes und eine offensichtliche Erhöhung des Bodenkohlenstoffgehalts, der Kationenaustauschkapazität, im Vergleich zu Kontrollparzelle, aufgrund von 14 Jahren langfristigen Einsatzes mineralischen Düngers verursacht wurden. Durch die Bestimmung des Metallgehalts in den Boden- und Pflanzenproben konnte gezeigt werden, dass der Übergang von Metallen aus dem Boden in die Pflanzen stark vom Düngemittel abhängt. Für N, P, NP und NPK-Parzellen schwankte der Transferfaktor TF für Cd im Bereich von 0,72 bis 1,34; 0,59 bis 1,04; 0,75 bis 1,05; bzw. 0,73 bis 0,89. Des Weiteren konnte eine Verringerung des TF in der Reihenfolge Cd > Cu > Zn > Mn > Pb gezeigt werden. In den Bodenproben, die 8 Jahre nach der Beendigung der Düngemittelanwendung entnommen wurden, konnte eine Verringerung von der Pseudogesamt-Konzentration von Cd, Cu, Mn, Pb und Zn in den Bodenproben um 82.6 %, 54.2 %, 48.5 %, 74.4 % bzw. 56.9 % festgestellt werden.

### **P8 - Phosphorrecycling mittels einer Kombination aus Niedertemperaturkonvertierung und thermochemischer Nachbehandlung von Klärschlamm**

*Daniel Steckenmesser<sup>1</sup>, Christian Vogel, Christian Adam und Diedrich Steffens*

*<sup>1</sup>Justus-Liebig-Universität Gießen*

*Daniel.Steckenmesser@ernaehrung.uni-giessen.de*

Phosphor (P) spielt eine essentielle Rolle in der Ernährung aller Lebewesen, stellt aber zugleich eine endliche Ressource dar, deren abbauwürdige Reserven eine statistische Lebensdauer von ca. 115 Jahren haben. Für eine nachhaltige Welternährungssicherheit ist deshalb eine effiziente Kreislaufwirtschaft unabdingbar, in der alternative Phosphorquellen genutzt werden. Phosphor findet sich in zahlreichen Stoffströmen wieder, wobei Klärschlamm eines der höchsten Recyclingpotentiale besitzt und zugleich in riesigen Mengen anfällt (ca. 2 Mio. t pro Jahr). Neben dem hohen P-Gehalt haben Klärschlämme meist hohe Schadstofffrachten, welche vor einer landwirtschaftlichen Anwendung eliminiert werden müssen. In den letzten Jahrzehnten wurde eine Vielzahl an Recyclingmethoden entwickelt (Mephrec, ASHDEC, RECOPHOS, MAP-Fällung, etc.), die jedoch an schlechter Wirtschaftlichkeit, zu hohen Schwermetallgehalten oder schlechter Pflanzenverfügbarkeit von P scheiterten. In der vorliegenden Studie wird angenommen, dass die Kombination aus Niedertemperaturkonvertierung (NTK) und thermochemischer Nachbehandlung (TCN) sowie die Applikation eines Katalysators (Soda,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ein guter Weg ist um P zu recyceln, die Pflanzenverfügbarkeit zu erhöhen und alle organischen Schadstoffe sowie nahezu alle toxischen Schwermetalle zu eliminieren. NTK ist eine reduktive Umsetzung von biogenem Material zu Kohle, Rohöl, Reaktionswasser und nicht kondensierbaren Gasen ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ), bei einer Temperatur von 400-500°C. Die Applikation von Soda bewirkt eine alkalische Hydrolyse der fettartigen Komponenten bei niedrigeren Temperaturen. Weiterhin wird angenommen, dass Soda die Bildung von gut pflanzenverfügbaren P-Verbindungen in der TNB begünstigt. Es werden Gefäßversuche mit Mais und Spinat durchgeführt um die Bioverfügbarkeit von P und der im Recyclingprodukt verbliebenen Schwermetalle zu untersuchen.



## Poster

 Terrestrische Ökotoxikologie



### **P9 - Wirkung des Anti-Östrogens Tamoxifen auf die embryonale Geschlechtsentwicklung des Haushuhns**

*Lenz Rebecca<sup>1</sup>, Luzie Jessl, Jessica Scheider und Jörg Oehlmann*

*<sup>1</sup>Abteilung Aquatische Ökotoxikologie, Goethe-Universität Frankfurt am Main*

*r.lenz@stud.uni-frankfurt.de*

Die vorliegende Studie untersucht den Einfluss des Arzneimittelwirkstoffs Tamoxifen auf die Geschlechtsentwicklung beim Haushuhn (*Gallus gallus domesticus*) während der Embryonalentwicklung und ist eingebettet in das BMBF-Projekt GenOvoTox II, das das Ziel verfolgt, eine Tierversuchersatzmethode für die Identifizierung endokriner Disruptoren zu entwickeln. Zurzeit werden mögliche hormonähnliche Wirkungen auf Wirbeltiere vorzugsweise an Fischen oder Säugern mit voller Schmerzempfindlichkeit durchgeführt. Die Embryonalentwicklung des Haushuhns bietet sich als Alternative an, da Vögel ein mit den Säugetieren weitgehend vergleichbares Hormonsystem aufweisen, sodass die Ergebnisse gut auf den Menschen und andere Säugetiere übertragbar wären. Zudem ist die Ontogenese des Huhns sehr gut dokumentiert, Hühnerembryonen sind einfach zu handhaben, und Untersuchungen vor dem Schlupf stellen juristisch keine Tierversuche dar (§7 Abs. 1, TierSchG). Als pharmakologisch sehr gut charakterisierte anti-östrogene Modellschubstanz wird Tamoxifen eingesetzt, das häufig als Medikament gegen Östrogenrezeptor-positiven Brustkrebs verwendet wird. Das Pharmakon ist ein partieller Antagonist am Östrogenrezeptor der Wirbeltiere.

Um die Wirkungen von Tamoxifen zu untersuchen, werden die Embryonen 19 Tage bebrütet, anschließend die Gonaden präpariert und zu 6 µm dicken histologischen Schnittserien verarbeitet. Diese Schnitte werden am Mikroskop ausgewertet, wobei die Cortexdicken bei beiden Geschlechtern und die Tubuliflächen der Männchen vermessen werden. Nach dem ersten Tag der Bebrütung werden die Eier mit je einer Dosis von Tamoxifen oder DMSO (als Lösemittelkontrolle) gespritzt oder als Negativkontrolle unbehandelt belassen. Es zeigt sich, dass bei den weiblichen Embryonen eine signifikante Veränderung der Cortexdicke bei den mit Tamoxifen behandelten Individuen auftritt. Diese und weitere Ergebnisse werden auf dem Poster vorgestellt und diskutiert.

Danksagung – Die Autoren danken dem BMBF für die finanzielle Förderung im Rahmen des Projekts GenOvoTox II (Förderkennzeichen 031A104B).

**P10 - Interaction of bacteria and nano-TiO<sub>2</sub>-material in the food uptake of *Caenorhabditis elegans***

Samet Kamelia<sup>1</sup>, Judith Angelstorf, Susanne Heise

<sup>1</sup>Hamburg University of applied sciences, Hamburg

kamelia.samet@haw-hamburg.de

Even though the amount of industrially manufactured nano-particles used in e.g. consumer products has been increasing steadily over the last years, information on ecotoxicological potentials is limited.

Our research focusses on the mode of action of nano-scale titanium dioxide (nTiO<sub>2</sub>) during exposure of the nematode *Caenorhabditis elegans*.

Previous studies from Angelstorf showed strong agglomeration of nTiO<sub>2</sub> in the intestinal tract of *C. elegans*, which may contribute to its toxicity. This agglomeration, however, was attenuated when *E. coli* was added to the test system. This could be a consequence of bacterial exopolymers, interacting with the polarized surface of the nanoparticles.

In this study, we will test this assumption. We will look in detail on the agglomeration of nTiO<sub>2</sub> and how it is impacted by the presence of bacteria. Furthermore, we will try to discriminate between the effect of bacterial cells and extracellular polymers.

DLS measurements of TiO<sub>2</sub>-agglomerate sizes in M9 medium at different pH values showed an increase from the primary particle size of 21 nm to a secondary particle size of about 500 nm. There was either no significant difference in the agglomerate sizes between pH 7 and pH 4 (10 mg/L TiO<sub>2</sub>), or the average size was a bit smaller under acidic conditions (1 mg/L TiO<sub>2</sub>). Therewith it seems unlikely that the observed agglomeration would be a solely pH-dependent process due to the transfer of TiO<sub>2</sub>-particles from the standard nematode medium (pH7) to the nematode intestine for which a mildly acidic pH has been suggested (McGhee 2007).



### P11 - Halbfreilandstudie mit Solitärbiene

Rehberg Christina<sup>1</sup>, Peter Stahlschmidt<sup>1</sup>, Carsten A. Brühl<sup>1</sup>, Lukas Jeker<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institut für Umweltwissenschaften, Universität Koblenz-Landau

<sup>2</sup>Dr.Knoell Consult Schweiz GmbH, Schweiz

rehb6491@uni-landau.de

Der weltweite Rückgang der Populationsdichten von Honigbienen und anderen natürlich vorkommenden Bestäubern wie Hummeln, Solitärbiene und stachellosen Bienen führte zu einem erhöhten globalem Interesse über die möglichen Ursachen für diese bekannte negative Entwicklung. Ein möglicher Faktor beim Rückgang der Anzahl an Bestäubern ist die Verwendung und Anwendungsart von Pestiziden und dessen Wirkungsart auf Nicht-Zielorganismen (Fischer, 2011). Inzwischen gibt es weitreichende Entwicklungen von Toxizitätstests im Bezug auf die Honigbiene *Apis mellifera*. Zudem wurden mehrere Guidelines für verschiedene Versuchsarten eingeführt (bspw. OECD 213, 214, 75 oder EPPO 170). Im Gegensatz zu dieser Entwicklung gibt es bisher keine validierten Testmethoden für andere Arten an Bestäubern, welche aber genauso bedeutend für die Bestäubung einer Vielzahl an Nutzpflanzen sind wie die Honigbiene. Problematisch ist zudem, dass non-Apis Bienen sich in ihrer Biologie und Ökologie weitreichend von der Honigbiene unterscheiden (Fischer, 2011).

Aus diesem Grund wurde die Methodenentwicklung einer Halbfreiland-Studie mit der in Europa und Nordafrika weit verbreiteten Solitärbieneart *Osmia bicornis* (Rostrote Mauerbiene), welche für Solitärbiene auf dieses Art und Weise noch nicht durchgeführt wurde, geplant. Halbfreilandversuche sind besonders interessant, da sie dazu dienen subletale Effekte von Pestiziden auf Organismen zu untersuchen. Dazu gehören beispielsweise das Nistverhalten und das Verhalten bei der Nahrungssuche. Zudem liefern die Ergebnisse einer Halbfreiland-Studie Daten für eine realistische, Worst-Case Vorhersage, welche für die Gefährdung des Testorganismus bei einer begrenzten Versuchslänge unter den tatsächlichen Bedingungen einer normalen Feldanwendung getroffen werden kann (Fischer, 2011). Die Methodenentwicklung für den Halbfreilandversuch fand in sechs 4\*4,60 m<sup>2</sup> großen Zelten statt, wobei einmal Gelbsenf *Sinapis alba* und zum anderen die Rainfarn-Phazelle *Phacelia tanacetifolia* als Feldpflanze verwendet wurde um den Bienen Nektar und Pollen zur Verfügung zu stellen.

Die Ergebnisse dieser Methodenentwicklung sollen dargestellt und diskutiert werden.

Quellen:

Fischer, D. and Moriarty, T. (2011) Pesticide risk assessment for pollinators: Summary of a SETAC Pellston Workshop. Pensacola FL (USA): Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC).

OECD (1998): OECD GUIDELINES FOR THE TESTING OF CHEMICALS: Honeybees, Acute Oral Toxicity Test, OECD Environment, Health and Safety Publications, Series on Testing and Assessment No. 75, 213

OECD (1998): OECD GUIDELINES FOR THE TESTING OF CHEMICALS: Honeybees, Acute Contact Toxicity Test, OECD Environment, Health and Safety Publications, Series on Testing and Assessment No. 75, 214

OECD (2007): Guidance document on the honeybee (*Apis mellifera* L.) brood test under semi-field conditions. OECD Environment, Health and Safety Publications, Series on Testing and Assessment No. 75, ENV/JM/MONO 22

OEPP/EPPO (2000) EPPO Standards PP 1/170(3) Efficacy evaluation of plant protection products - Side-effects on honeybees, Bulletin OEPP/EPPO Bulletin 40, 313–319

## **P12 - Spray Drift nach Pflanzenschutzmittelapplikation: Semi-Freiland Windtunnel-Versuche zu Transport und Nichtzielpflanzendeposition**

*Staffa Christian<sup>1</sup>, Fent Gunnar, Seitz Felix, Kubiak Roland*

*<sup>1</sup>RLP AgroScience GmbH*

*christian.staffa@agrosience.rlp.de*

Spray Drift stellt einen potentiellen Eintragungspfad von Pflanzenschutzmitteln (PSM) in angrenzende Nicht-Zielflächen dar. Empirisch bestimmte Abdrifteckwerte zur Expositionsabschätzung berücksichtigen lediglich das Bodensediment, obwohl durch atmosphärische Drift auch relevante PSM-Einträge in Pflanzenbeständen mit Bestandshöhen größer als 0.5 m (z.B. Raumkulturen und Hecken) erfolgen können.

Am Institut für Agrarökologie wurde ein Versuchsaufbau etabliert, bei dem neben der entfernungsabhängigen Bodendeposition auch der noch luftgetragene Anteil der Spray Drift in Abhängigkeit von der Höhe und Entfernung vom Feldrand erfasst wird. Als Kompromiss zwischen einem artifiziellen, kleinskaligen Laborwindtunnel und dem Freiland, in dem sich die Versuchsbedingungen nur schwer kontrollieren lassen, wurden dazu Experimente in einem Semi-Freiland Windtunnel mit einer Höhe von circa 3 und einer Breite von circa 6 m bei konstanter Windgeschwindigkeit und -Richtung durchgeführt. Für die Sprühversuche kam ein fest montierter Spritzbalken zum Einsatz. Dieser kann sowohl mit Hohlkegel- als auch mit Injektordüsen bestückt werden, um den Einfluss der Tröpfchengröße auf das Transport- und Anlagerungsverhalten durch Spray-Drift zu untersuchen. Die Messstellen (Petrischalen zur Quantifizierung der Bodendeposition, sowie Sammler zur Erfassung der luftgetragenen Wirkstofffracht) wurden bis zu einer Entfernung von 30 m zur Zielfläche in Windrichtung positioniert. Die Beziehung zwischen Bodensediment und atmosphärischer Spray Drift wird in Abhängigkeit vom Düsentyp evaluiert und diskutiert.

### **P13 - Methylene-4,4'-dianiline: odd in nitrification inhibition tests**

*Schupp Thomas*

*FH Muenster*

*thomas.schupp@fh-muenster.de*

Methylene-4,4'-dianiline (MDA ; CAS-No.: 101-77-9) is a high production volume chemical and an intermediate for versatile polymers. As a primary aromatic amine, MDA is expected to be a potent inhibitor of nitrification. Nitrification inhibition tests are typically performed in such a way that the formation of nitrite and nitrate from organic material is monitored. However, MDA is capable to react with nitrite in solution at pH = 6. Over a period of seven days, the MDA concentration declines by 40 – 50 %, and the previously colorless solution turns yellow to brown. Therefore, for nitrification inhibition tests, the decline of added ammonia was investigated. When tested in soil, MDA did not inhibit the decay of ammonia and the formation of nitrate. However, MDA is capable to react irreversibly with soil organic matter. As MDA shows only little absorption to activated sludge, a test for nitrification inhibition in activated sludge was run according to ISO 9509. The test duration of 4 h is most likely too short to result in a significant reaction between MDA and nitrite. Concerning ammonium consumption, the 4h-IC<sub>50</sub> is about 10 mg/L MDA; however, concerning nitrite/nitrate formation, the highest test concentration of 91 mg/L caused an inhibition of about 27 %. Balancing the total nitrogen content of the test solutions revealed that probably MDA suffered a deamination, which deserves further investigation.

# **P14 - Ultrastructural Alterations in Yellow Perch (*Perca flavescens*) from a Biological Mercury Hotspot in Nova Scotia, Canada**

Mueller Anne-Katrin<sup>1</sup>, Markus Brinkmann, Lisa Baumann, Ana Stojiljkovic, Michael H. Stoffel, Helmut Segner, Karen A. Kidd, Henner Hollert

<sup>1</sup>RWTH-Aachen

anne-katrin.mueller@rwth-aachen.de

Kejimikujik National Park and National Historic Site (KNPNHS) is a remote area in Nova Scotia, Canada without direct anthropogenic pollution. However due to high concentrations of methyl mercury (MeHg) found in yellow perch (*Perca flavescens*) it is known as a biological mercury (Hg) "hotspot". A former study in KNP has shown an increased prevalence of macrophage aggregates (MA) in tissues (liver, kidney, spleen) from individuals with high Hg concentrations, suggesting a negative impact of Hg on yellow perch at the cellular level. Therefore the objective was to study whether the liver of yellow perch might show ultrastructural alterations or pathological changes in correlation with Hg concentrations found in these fish.

To achieve this, yellow perch were collected in the fall of 2013 from 5 lakes representing a wide range in Hg concentrations. Livers from 4 fish per lake were perfused (glutardialdehyde, paraform-aldehyde, polyvinylpyrrolidone) and tissue was sampled for histopathology and electron microscopy. The IN Cell Analyzer (GE Healthcare Life Sciences) was used to measure the area of the MA in the livers. The relative tissue area occupied with MA was calculated as MA area [ $\mu\text{m}^2$ ]/ total section area [ $\mu\text{m}^2$ ]. MA were observed in the livers from all fish and a positive correlation for total muscle Hg and relative area of MA was observed (R<sup>2</sup>: 0.56). Neither length nor weight of fish (R<sup>2</sup>: 0.096 and 0.094) correlated with the average relative area of MA. The ultrastructural analysis of hepatocytes indicated that the lysosomes were larger and more abundant in fish with higher Hg content.

The significant positive correlation of macrophage aggregates and total muscle Hg content as well as the non-significant correlation of MA and length, as an indicator for age, confirm the findings of the earlier study: The health of the yellow perch inhabiting KNP was adversely affected by Hg at the cellular level. Additionally the effect of lysosome proliferation seen at the ultrastructural level in fish with high Hg muscle content strengthens this theory and indicates that Hg is detoxified in the hepatocytes through the lysosomes. Therefore the lysosome proliferation itself might lead to an increased cellular turn-over rate, which results in higher phagocytic activity seen in the increased prevalence of MA.

**P15 - Benefits and limitations of different test procedures to determine the effects of Ag nanomaterials on soil microflora**

Schlich Karsten<sup>1</sup>, Kerstin Hund-Rinke

<sup>1</sup>Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie  
karsten.schlich@ime.fraunhofer.de

The procedure described in OECD TG 216 is used to assess the effects of chemicals on soil nitrifiers. We investigated whether additional nitrogen sources modify the effect on nitrification caused by two silver nanomaterials (differing in size and shape) and a soluble silver salt. We used three different test procedures: (i) nitrogen transformation using the complex organic nitrogen source lucerne (OECD TG 216), (ii) nitrogen transformation using the inorganic nitrogen source (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and (iii) ammonium oxidation (ISO 15685). The results were compared with carbon transformation (OECD 217). The standard nitrogen transformation test using lucerne suggested that the test materials had no effect on soil nitrifiers, whereas significant effects were identified with the other two test procedures. The absence of effects with lucerne probably reflected the sorption of Ag<sup>+</sup> to the additional organic nitrogen source thus reducing its bioavailability. This common test is therefore less suitable for the detection of effects caused by silver nanoparticles and soluble silver salts and we instead recommend the use of an inorganic nitrogen source or a test for potential ammonium oxidation. The observed effects were not specific to nanoparticles. The time course of the effect in both the nitrogen transformation test based on (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the potential ammonium oxidation test varied according to the test substance. This may be useful to determine the stability of silver nanomaterials, although further experiments are necessary to verify this hypothesis.

Acknowledgement - The study was funded by the EU MARINA Framework 7 project.

### P16 - Infochemicals that influence earwig ecology

Gasch Tina<sup>1</sup>, Matthias Schott, Christoph Wehrenfennig<sup>1</sup>, Rolf-Alexander Düring<sup>1</sup>,  
Andreas Vilcinskas<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Justus-Liebig-Universität Giessen

tina.gasch@agrar.uni-giessen.de

Chemical Ecology investigates the interactions between organisms and their environment based on chemicals. Comprehensive knowledge on the chemical ecology of a target species is necessary, e. g. in preservation or control of insect populations.

In agriculture, insects of the order Dermaptera (earwigs) are considered both as pest and beneficial species. Earwig-derived infochemicals could thus be used in earwig population control. However, knowledge on the chemically-mediated interactions of the different developmental stages remained scarce and important questions were left unanswered. To address these questions we investigated the respective exocrine glands morphologically and chemically via gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). To test whether the identified chemicals envelope natural earwig aggregations, we conducted headspace analyses using a needle-trap-device (NTD). Bioassays demonstrated that the glandular secretions are not only repellent against predators but effective against Gram-positive and Gram-negative bacteria, two entomopathogenic fungi and the nematode *Caenorhabditis elegans*. Our results showed that infochemicals influence earwig ecology throughout their entire life cycle and often the same chemicals are applied in multiple contexts. Furthermore, we hypothesize that the chemicals are involved in intraspecific communication. Here, the key insights are presented and discussed with respect to their potential in earwig population management.

#### Acknowledgements

Financial support by the State of Hesse (LOEWE Research Focus "AmbiProbe" and LOEWE Research Focus "Insect Biotechnology"), Germany is gratefully acknowledged.

Institute of Phytopathology and Applied Zoology, Justus-Liebig-University Giessen, Germany

Institute of Soil Science and Soil Conservation, Justus-Liebig-University Giessen, Germany

Presenting author: Tina Gasch

### **P17 - Auswirkungen von Carbamazepin auf Insektenlarven im Vergleich Labor und Mesokosmos – Zeigen Transformationsprodukte vergleichbare Effekte?**

Decher Fabian<sup>1</sup>, Becker Dennis, Oetken Matthias und Oehlmann Jörg

<sup>1</sup>Abteilung Aquatische Ökotoxikologie, Johann Wolfgang Goethe-Universität

F.Decher@stud.uni-Frankfurt.de

Die Anzahl an Schadstoffen, die über Kläranlagen in die Umwelt gelangen, nimmt trotz erweiterter Maßnahmen zur Abwasserbehandlung, stetig zu. Einige dieser Substanzen, insbesondere Arzneimittelwirkstoffe, werden nur teilweise oder gar nicht abgebaut und können somit ins Oberflächenwasser gelangen. Nach dem Eintrag in die aquatische Umwelt sind die Organismen gegenüber diesen Schadstoffen dauerhaft exponiert, deren Langzeitauswirkungen, speziell auch bei geringen Konzentrationen, bisher nur wenig untersucht wurden. Carbamazepin (CBZ), ein Antiepileptikum mit vielfältigem Wirkspektrum, gehört zu den prioritären Schadstoffen im Abwasser. CBZ wird in konventionellen Kläranlagen kaum abgebaut und entstehende Metabolite bzw. Transformationsprodukte mit unbekannter Toxizität werden in ähnlichen Konzentrationen gefunden wie die Ausgangsverbindung. Oetken et al. (2005) konnte nach CBZ-Exposition einen negativen Einfluss auf die Entwicklung bei *Chironomus riparius* feststellen. In weiteren Versuchen zeigten sich auch Effekte auf die Entwicklung von *Culex pipiens* und *Cloeon dipterum*. Aufgrund dieser Laborbefunde aus Monospezies-Tests stellte sich die Frage, welche Auswirkungen CBZ auf Populations- und Ökosystemebene mit ihren komplexen Wechselwirkungen und unter Berücksichtigung von Nahrungsnetzen hat. Um dies zu untersuchen, wird eine Studie unter naturnahen Bedingungen in Freilandmesokosmen durchgeführt. Hierbei wird besonderes Augenmerk auf die aquatischen Insekten gelegt. Die im Labor ermittelten Effektkonzentrationen dienen als Basis für die Ableitung der beiden Testkonzentrationen im Mesokosmosversuch, die den umweltrelevanten Bereich abdecken werden.

Neben diesen Freilandversuchen werden im Labor mögliche toxische Wirkungen der CBZ-Transformationsprodukte untersucht, die in Kläranlagen bei der weitergehenden Abwasserreinigung entstehen können. Als Beispiele werden die Ozonierung bzw. die enzymatische Behandlung des konventionell gereinigten Abwassers mit Laccase berücksichtigt. Hierfür wird Wasser mit einer wirksamen CBZ-Konzentration ozoniert bzw. enzymatisch behandelt, um dann im chronischen Test mit *C. riparius* eingesetzt zu werden.

Durch die Kombination von Monospezies-tests im Labor und der Higher-Tier-Testung in Freilandmesokosmen ist eine bessere Bewertung möglicher Umweltrisiken möglich. Zwar kann mit einer erweiterten Abwasserbehandlung die Belastung der Gewässer mit schädlichen Substanzen reduziert werden, eine Testung von dabei entstehenden Transformationsprodukten ist jedoch aufgrund der ungeklärten Toxizität dieser Substanzen unerlässlich.

## Poster

### Fortschritte in der Umweltanalytik





### **P18 - Optimierung und Anwendung der HPTLC/AMD mit Acetylcholinesterase zur Detektion von potenziell neurotoxischen Substanzen in Wasser**

*Weiß Stefan C.<sup>1</sup>, Wolfgang Schulz, Wolfgang K. L. Ruck, Walter H. Weber, Rudi Winzenbacher*  
*<sup>1</sup>Zweckverband Landeswasserversorgung*  
*Weiss.S@lw-online.de*

Bei der wirkungsbezogenen Analytik (WBA) wird den biologischen bzw. biochemischen Testsystemen eine chromatographische Trennung mit physikalisch-chemischer Detektion vorgeschaltet. Als ein besonders geeignetes Trennsystem hat sich die Hochleistungs-Dünnschichtchromatographie mit automatisierter Mehrfachentwicklung (HPTLC/AMD) erwiesen. Da zur Fixierung der getrennten Substanzen auf der HPTLC-Platte das Lösemittel entfernt wird, kann dieses die biologische Detektion nicht weiter beeinflussen.

Der HPTLC-Acetylcholinesterase-Hemmtest dient dem Nachweis von potenziell neurotoxischen Substanzen. Bei diesem Test wird Acetylcholinesterase (AChE) für eine definierte Zeit einer Substanz bzw. einer Probe ausgesetzt. Nach dem Ablauf der Inkubationszeit wird ein Substrat hinzugegeben, das vom Enzym umgesetzt wird. Anhand der Menge des umgesetzten Substrates wird die Aktivität der AChE beurteilt.

Zur Optimierung des Tests auf der HPTLC-Platte wurden verschiedene Substrate mit den bekannten AChE-Hemmern Paraoxon-methyl und Chlorfenvinphos hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit getestet. Die niedrigste Nachweisgrenze konnte dabei mit Indoxylacetat erzielt werden. Die Methode mit Indoxylacetat wurde hinsichtlich der Empfindlichkeit und der Minimierung der Diffusion (Ursache für Bandenverbreiterung) verbessert. Dazu wurden mittels statistischer Versuchsverfahren die signifikanten Einflussgrößen auf das Testsystem ermittelt. Diese sind: Die Aktivität der AChE, die Inkubationszeit sowie die Menge und die Umsatzzeit des Substrates. Durch die Optimierung dieser Faktoren bleibt die ursprüngliche Bandenbreite nun nahezu erhalten.

Die verbesserte Detektionstechnik der AChE-Hemmung wurde auf Proben einer Sondermülldeponie angewendet. Dazu wurden die Sickerwasserproben mittels Festphasenextraktion (SPE) bei pH = 2 um einen Faktor von 200 angereichert. Von den Extrakten wurden unterschiedliche Volumina auf die HPTLC-Platte aufgetragen. Nach der Trennung sind einige Hemmbanden zu erkennen, die auf das Vorhandensein von potenziell neurotoxischen Substanzen hindeuten. Der AChE-Hemmtest in Kombination mit der HPTLC/AMD konnte soweit optimiert werden, dass der Test als Routinemethode für reale Wässer geeignet ist.

## P19 - Adsorption von Polycarboxylaten unter umweltrelevanten Bedingungen

*Volz Sina<sup>1</sup>, Helmut Schwarz, Marc Keilwerth, Rainer Schlecker, Edzard Scholten*

*<sup>1</sup>RWTH Aachen, BASF SE*

*sina.volz@bio5.rwth-aachen.de*

Zur quantitativen Beschreibung von Adsorptionsgleichgewichten wird der Verteilungskoeffizient  $K_d$  verwendet. Dieser ist definiert als das Verhältnis der Gleichgewichtskonzentrationen der gelösten Substanz in einem zweiphasigen System aus Sorbens und wässriger Phase.

Wasserlösliche Heteropolymere aus Acryl- und Maleinsäure (Na PAA/MAs) sind Bestandteile phosphatarmer und –freier Detergenzien und dienen zur Vermeidung der Ablagerung von Schmutzpartikeln. Ihr Eintrag in die Umwelt erfolgt überwiegend über kommunales Abwasser.

Ziel dieser Arbeit war es, eine Methode zur Bestimmung von Verteilungskoeffizienten  $K_d$  von Na-PAA/MAs unter umweltrelevanten Bedingungen zu entwickeln.

<sup>14</sup>C-markiertes Na-PAA/MA wurde gemäß der Spezifikation des kommerziellen Produktes synthetisiert und viskosimetrisch sowie per Gelpermeationschromatographie (GPC) charakterisiert. Die Quantifizierung der Konzentration der gelösten Testsubstanz erfolgte mittels Flüssigkeitsszintillationszählung (FSZ). Zur Einstellung umweltrelevanter Bedingungen für Boden und Sediment wurden repräsentative Gehalte an Testsubstanz, Calcium Ionen und Sorbens sowie pH-Werte festgelegt.

In Vor-/Kontrollexperimenten ohne Sorbens wurde zunächst die Bestimmungsgrenze der FSZ-Analytik ermittelt, auf Adsorption der Testsubstanz an Gefäß- und Rührermaterialien überprüft und die zur Einstellung des Löslichkeitsgleichgewichts erforderliche Dauer der Vorinkubation bestimmt. Der lösliche Anteil wurde dann für die eigentlichen Adsorptionsexperimente eingesetzt. In diesen wurden die Konzentrationen an gelöster Testsubstanz in Ansätzen ohne und mit Sorbens bestimmt und zur Berechnung von Adsorptionsgraden und  $K_d$ -Werten herangezogen.

Die Bestimmungsgrenze der FSZ-Analytik für das markierte Na-PAA/MA betrug 0,2 µg/L und lag damit um mehr als drei Größenordnungen unter der der TOC-Analytik. Adsorption der Testsubstanz an Glas- und HDPE-Gefäße sowie Magnetrührstäbe konnte ausgeschlossen werden. Die für die Einstellung des Löslichkeitsgleichgewichts erforderliche Dauer der Vorinkubation betrug 24 h (Boden) und 240 h (Sediment). Während der Vorinkubationen präzipitierten 73 – 89 % der Testsubstanz und standen in den nachfolgenden Adsorptionsexperimenten nicht mehr zur Verfügung.

Die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts war nach 24 h abgeschlossen. Die Adsorptionsgrade betrugen 99 % (Boden) und 90 % (Sediment), die  $K_d$ -Werte lagen bei 407 L/kg (Boden) und 90 L/kg (Sediment). Die niedrigste Konzentration der gelösten Testsubstanz lag bei 3,8 µg/L (Mittelwert aus 8 Einzelmessungen, Stichprobenstandardabweichung von 0,2 µg/L) und damit deutlich oberhalb der Bestimmungsgrenze. Mit <sup>14</sup>C markiertem Material und FSZ-Analytik können somit verlässliche  $K_d$ -Werte für Na-PAA/MA unter umweltrelevanten Bedingungen bestimmt werden.

### **P20 - Screening and Quantitation of Targeted and Non-targeted Environmental Pollutants in Water Samples**

*Stahl-Zeng Jianru<sup>1</sup>, Christopher Borton, André Schreiber, Detlev Schleuder*

*<sup>1</sup>AB SCIEX*

*[jianru.stahl-zeng@absciex.com](mailto:jianru.stahl-zeng@absciex.com)*

Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCP) are environmental contaminants of growing concern. In order to properly assess the effects of such compounds on our environment, especially their disruption of endocrine function in mammals and fish, it is necessary to accurately monitor their presence in the environment. The diversity of chemical properties of these compounds makes method development challenging.

Here we present results of PPCP findings in water samples collected in different geographies and from different type of water, including drinking water, creeks, rivers, lakes, sea etc. All samples were analyzed by direct injection Liquid Chromatography coupled to tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS). Two analytical methods were used. A method which enables the quantitation of PPCP at low ppt levels using Multiple Reaction Monitoring (MRM) and their identification using full scan MS/MS with mass spectral library searching using a hybrid triple quadrupole linear ion trap LC-MS/MS system (QTRAP® 6500). In addition a high resolution and accurate mass LC/MS/MS system (TripleTOF™ 5600+) was used to further explore collected samples for unexpected analytes. Data processing turned out to be the bottleneck of the general unknown screening methodology. New and advanced data processing tools were used to automatically identify unexpected and unknown pollutants.

### **P21 - Automated Derivatization, SPE Cleanup and LC-MS/MS Determination of Glyphosate and Others Polar Pesticides**

*Stahl-Zeng Jianru<sup>1</sup>, André Schreiber, Oscar Cabrices, Harald Möller-Santner, Detlev Schleuder<sup>1</sup>*  
<sup>1</sup>AB SCIEX  
 jianru.stahl-zeng@absciex.com

Glyphosate is a common broad-spectrum systemic herbicide used widely to kill weeds especially annual broadleaf weeds and grasses known to compete with crops. There is an interest in the reliable and sensitive quantitation and identification of glyphosate residues, its metabolite AMPA, and the related glufosinate in food and water.

Commonly large volume injection into ion chromatography or LC systems based on HILIC followed by sensitivity MS/MS detection is used for analysis. However, interference can influence results in complex samples since the method does not use any cleanup. Derivatization techniques can be used successfully. The method presented here uses derivatization with FMOC-Cl followed by automated SPE cleanup using a Gerstel front-end and detection using LC-MS/MS with an AB SCIEX QTRAP 4500 system. Limits of quantitation in food were found below the target 100 µg/kg allowing dilution to minimize potential ion suppression. In drinking water samples glyphosate was quantified below 0.1 µg/L. Linearity of over three orders of magnitude with  $r > 0.999$  was observed with excellent reproducibility because of the complete automation of the sample handling procedure.

### **P22 - Sensitive Bestimmung von Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen in Reinluft und Meerwasser mittels GC-APLI-TOF-MS**

*Große Brinkhaus Sigrid<sup>1</sup>, Gerhard Lammel<sup>2,3</sup>, Petra Přibyllová<sup>2</sup>, Christian Stader<sup>1</sup>, Christine Achten<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Institut für Geologie und Paläontologie – Angewandte Geologie, Universität Münster*

*<sup>2</sup>Research Centre for Toxic Compounds in the Environment, Masaryk University*

*<sup>3</sup>Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz*

*s.grossebrinkhaus@uni-muenster.de*

Die Laserionisation bei Atmosphärendruck (APLI) stellt einen sehr effektiven und spezifischen Ionisationsmechanismus für die Analytik von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) mittels Gaschromatographie-Flugzeitmassenspektrometrie (GC-TOF-MS) dar. Mit Hilfe eines Laserstrahls (248 nm) werden selektiv  $\pi$ -elektronenreiche Verbindungen wie z. B. Aromaten ionisiert. Im Falle der PAK wird fast ausschließlich das Radikalkation gebildet, welches auf Grund des großen  $\pi$ -Systems sehr stabil ist. So wird pro PAK nur ein deutliches Signal detektiert, welches der Molekülmasse entspricht. Auf Grund der hohen Sensitivität (Nachweisgrenzen in amol-Bereich) eignet sich diese Technik besonders für die Analytik von Proben mit geringen PAK-Konzentrationen [1]. Darüber hinaus bietet es die Möglichkeit, Proben zu analysieren, die durch eine sehr geringe Probenmenge charakterisiert sind.

Es wurden Luft- und Wasserproben analysiert, welche im Rahmen eines Projektes zur Untersuchung des Luft-Ozean-Austausches und anderer Schlüsselprozesse beim Kreislauf und Ferntransport von persistenten organischen Schadstoffen (POPs) incl. PAK an verschiedenen Orten in der Ägäis [2,3] im Sommer 2012 genommen wurden. Geringste auftretende Analytmengen erklären sich aus geringer Hintergrundbelastung, hoher Zeitauflösung und Phasendifferenzierung (Gasphase, Partikelphase des atmosphärischen Aerosols).

Im Gegensatz zur herkömmlichen GC-EI-MS-Analytik ermöglicht die GC-APLI-MS-Kopplung die Identifizierung und Quantifizierung zahlreicher PAK.

#### Quellen:

1. Stader, C., Beer, F.T., Achten, C. (2013): Anal Bioanal Chem 405: 7041-7052.
2. Mulder, M.D., Heil, A., Kukučka, P., Klánová, J., Kuta, J., Prokeš, R., Sprovieri, F., Lammel, G. (2014): Atmos Chem Phys Discuss 14: 5963-5990.
3. Lammel, G., Besis, A., Efstathiou, C., Eleftheriadis, K., Klánová, J., Kohoutek, J., Kukučka, P., Přibyllová, P., Prokeš, R., Samara, C., Sofuoglu, A., Sofuoglu, S.C., Tasdemir, Y., Vassilatou, V., Voutsas, D. (2014) Posterbeitrag, diese Konferenz

## **P23 - Sensitive Analytik zur Bestimmung des PAK-Metaboliten Benzo[A]Pyrentetraol in Urin mittels GC-APLI-MS**

*Große Brinkhaus Sigrid<sup>1</sup>, Gerhard Dettbarn<sup>2</sup>, Sönke Jessel<sup>2</sup>, Andrea John<sup>2</sup>, Albrecht Seidel<sup>2</sup>, Christine Achten<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Institut für Geologie und Paläontologie, Universität Münster*

*<sup>2</sup>Biochemisches Institut für Umweltcarcinogene Prof. Dr. Gernot Grimmer-Stiftung, Großhansdorf*

*s.grossebrinkhaus@uni-muenster.de*

Die Kopplung von Gaschromatographie mit Flugzeitmassenspektrometrie (GC-TOF-MS) mittels Laserionisation bei Atmosphärendruck (APLI) ermöglicht eine äußerst sensitive Analytik von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) sowie deren Abbauprodukten. Durch den Einsatz von Laserlicht (248 nm) in der Ionisationseinheit werden über resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation (REMPI) selektiv aromatische Verbindungen ionisiert und detektiert. Dies führt zu deutlich geringeren Nachweisgrenzen als mit herkömmlicher GC-El-MS-Analytik. Die Nachweisgrenze für Phenanthren liegt beispielsweise bei 5 fg/µL.

Im Rahmen des hier vorgestellten Projektes wurde die Methode zur Messung der PAK-Metabolite Benzo[a]pyren-Tetraol und Phenanthren-Tetraol weiterentwickelt. Diese Substanzen werden im Zuge der Metabolisierung von Benzo[a]pyren bzw. Phenanthren im menschlichen Körper gebildet und über den Urin ausgeschieden. Während das häufig im Urin bestimmte 1-Hydroxypyren als Biomarker für eine PAK-Exposition gilt, reflektieren die beiden Tetraole die metabolische Bildung von Dihydrodiolepoxiden. Insbesondere das im Urin bei Nichtrauchern nur in Mengen von 0.2 fmol/mL ausgeschiedene Benzo[a]pyren-Tetraol erlaubt sowohl die Beurteilung der direkten Exposition gegenüber Benzo[a]pyren als auch seiner Aktivierung zum ultimal-carcinogenen Bay-Region Dihydrodiolepoxid [1].

Auf Grund mangelnder Stabilität und schlechter Verdampfbarkeit wurden die Analyten zunächst derivatisiert und anschließend gaschromatographisch getrennt. Die darauf folgende Messung mit der Kopplung von APLI und TOF-MS stellt eine ausreichende Sensitivität zur Quantifizierung dieser Metabolite in Urin-Proben im fg/µL-Bereich sicher.

### Quellen:

1. Zhong Y, Carmella SG, Hochalter JB, Balbo S, Hecht SS (2011) Chem Re. Toxicol 24, 73-80

### **P24 - Untersuchung von Pestiziden und Pharmazeutika mittels Hochleistungsflüssigchromatographie-Atmosphärendruck-Laserionisation-Massenspektrometrie (HPLC-APLI-MS)**

Thiäner Jan<sup>1</sup>, Christian Stader, Christine Achten

<sup>1</sup>Westfälische Wilhelms-Universität Münster

janthiaener@uni-muenster.de

Für die Analyse komplexer, organischer Proben spielt die Kopplung von chromatographischen Trenntechniken mit anschließender massenspektrometrischer Detektion eine wichtige Rolle. Mittels Hochleistungs-Flüssigchromatographie (HPLC) kann ein großes Stoffspektrum analysiert werden, da auch nichtflüchtige Substanzen getrennt werden können. Einen wichtigen Aspekt bei der Kopplung der beiden Techniken stellt der Ionisationsmodus dar, der den Nachweis von Substanzen im Massenspektrometer wesentlich beeinflusst. Im Rahmen der Analyse von Pestiziden und Pharmazeutika hat sich die Methode der Elektrospray-Ionisation etabliert [1]. Da sich mit dieser Methode jedoch nicht alle Substanzen optimal ionisieren lassen kann die Atmosphärendruck-Laserionisation (APLI) eine Alternative darstellen. Bei der hier eingesetzten APLI werden die Analyten mit einer Sprayer-Nadel vernebelt und anschließend über einen KrF-Excimerlaser (248 nm Wellenlänge) in einem resonanzverstärkten Multiphotonenionisationsprozess ionisiert [2]. Hierbei werden ausschließlich aromatische Substanzen [3], wie z. B. Pestizide und Pharmazeutika, ionisiert. In dieser Studie wurde auf Basis von Referenzstandards eine LC-APLI-MS-Methode zur Analyse von 25 Pestiziden und 15 Pharmazeutika entwickelt. Die Ergebnisse zeigen, dass die APLI offensichtlich ein vergleichbar breites Stoffspektrum wie ESI ionisieren kann. Dieses Stoffspektrum enthält auch Substanzen, die mit ESI nicht optimal ionisierbar sind. Die Methode soll auf unterschiedliche Umweltproben, wie beispielsweise Oberflächengewässer der Münsterschen Aa, angewandt werden.

Quellen:

[1] Bos, S., van Leeuwen, S., Karst, U. Anal Bioanal Chem (2006) 384: 85-99. [2] Stader, C., Beer, T., Achten, C. Anal Bioanal Chem (2013) 405: 7041-7052. [3] Constapel, M. Schellenträger, M., Schmitz, O., Gäb, S., Brockmann, K., Giese, R., Benthert, Th., Rapid Commun Mass Spectrom (2005) 19: 326-336.

## **P25 - Methodenentwicklung zur automatisierten Dünnschichtmikroextraktion von Ivermectin**

*Bartz Jens-Ole<sup>1</sup>, Manuel Wohde<sup>1</sup>, Christoph Hartwig<sup>1</sup>, Rolf-Alexander Düring<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Justus-Liebig-Universität Gießen*

*Jens-Ole.Bartz@umwelt.uni-giessen.de*

Ivermectin ist ein weit verbreitet angewandtes Antiparasitikum und wird hauptsächlich zur Behandlung von Nutztieren eingesetzt. Durch die Ausscheidungen dieser Tiere gelangt Ivermectin zum Teil in hohen Konzentrationen in die Umwelt und kann dort dungabbauende Organismen und Wasserorganismen schädigen. Ivermectin ist sehr lipophil und besitzt eine hohe Affinität zu organischer Substanz. Um das Schicksal von Ivermectin in Gewässern näher zu erforschen, wurde in dieser Arbeit ein neu entwickeltes automatisiertes Probenahmesystem getestet, bei dem 12 Kammern mit Proben aus einem Fließgerinne-System gefüllt und mittels Dünnschichtmikroextraktion (TFME) im Durchfluss extrahiert werden können. Aufgrund der Möglichkeit zur Zuleitung eines internen Standards ist das Mehrkammersystem besonders innovativ und hat damit einen entscheidenden Vorteil gegenüber vielen anderen etablierten passiven Sampling Methoden. Bei der TFME handelt es sich um eine neuartige Methode, die bisher hauptsächlich in der Medizin zur Untersuchung von Blutproben Anwendung fand. Die hier genutzte Beschichtung bestand aus einem Gemisch aus Kieselgel (C<sub>18</sub>) und Polyacrylnitril (PAN), welches sich vor allem durch eine hohe Extraktionseffizienz gegenüber lipophilen Substanzen auszeichnet.

Das Mehrkammersystem wurde zur Vorbereitung auf die Anwendung im Freiland zunächst im Labor in statischen Versuchen ausgiebig auf Linearität getestet. Außerdem konnten Erkenntnisse über die Kinetik und Thermodynamik der Sorption an die TFME-Blades und andere sorptive Oberflächen, wie die Schlauchzuleitungen, gewonnen werden. Anhand angepasster Lösungsmittelkonzentrationen konnten die Wiederfindungsraten auf einen mittleren Wert von 90 % bei einer relativen Standardabweichung von 5 % optimiert werden. Dies gelang durch die Zuleitung von 25 % 2-Propanol, wodurch eine Sorption an den zuleitenden Pumpenschläuchen und Kapillaren effektiv verhindert und gleichzeitig eine maximale Sorption an den Blades erreicht wurde.

So konnte unter Laborbedingungen ein System entwickelt werden, bei dem eine Totextraktion mittels automatisierter Probenahme konstante und reproduzierbare Wiederfindungsraten hervorbringt. Im Feld müssen weitere Faktoren, wie Sorption an organische Substanz, Witterung, Temperatur und Bedingungen der Fließgewässeranlage beachtet werden.



### P26 - DESI Mass Spectrometry for environmental analysis

*Gerbig Stefanie<sup>1</sup>; Günther, Sabine<sup>1</sup>; Stern, Gerold<sup>2</sup>; Düring, Rolf-Alexander<sup>1</sup>; Brunn, Hubertus<sup>2</sup>; Spengler, Bernhard<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Justus-Liebig-Universität, Gießen*

*<sup>2</sup>LHL*

*stefanie.gerbig@anorg.chemie.uni-giessen.de*

Chemical in-situ analysis is gaining importance for the determination of residues of pharmaceuticals, pesticides and other chemicals in environmental samples such as soil and water. Especially persistent organic pollutants raise environmental concerns, since their slow degradation causes water pollution and soil contamination. In addition, biological accumulation of persistent pollutants in mammals, birds and fish has been observed and some pesticides have been banned in Germany because of their close relation to massive honey bee death.

To investigate the contamination arising from pesticides present in food, water and soil, a versatile DESI-MS-based analysis method was developed. DESI-MS is an ionization method that combines the advantages of the established electrospray ionization with the capability of analyzing solid samples. Compared to established mass spectrometric methods coupled to liquid- or gas-chromatography, DESI provides analysis with minimal sample preparation and thus short measurement times. The combination of DESI with high mass resolution MS instruments resulted in a reliable method for the identification of substances with environmental impact.

Standards of several pesticide classes including neonicotinoids, carbamates and benzimidazoles were analyzed and detection limits in the pg range were achieved. Furthermore, pesticides were analyzed in extracts of various fruit samples that were prepared according to the QuEChERS protocol, but also directly in homogenized fruit samples, such as chili and mango. Pesticide residue levels ranged from 0.009 to 0.32 mg/kg. Samples were kindly provided by Landesbetrieb Hessisches Landeslabor (LHL). Since DESI is capable of scanning an entire sample surface in an automated fashion, it can also be utilized for imaging purposes, for example the determination of systemic pesticide distributions throughout an organism.

To enable on-site analysis, pesticide detection is currently tested using the Mini#11, a miniature mass spectrometer developed by the Aston Labs, Purdue University, USA, that is equipped with a linear ion trap. The lack of high mass resolution is compensated by the potential for fragmentation experiments which enable the simultaneous detection and differentiation of compounds with similar mass.

Future experiments will include the semi-quantification from extracts and directly from the sample surface as well as testing of the developed method in field applications.

## **P27 - Ein analytischer Ansatz zur Bestimmung von 2'Deoxynukleosid-Addukten: Untersuchung der Reaktivität und Selektivität am Beispiel von para-Benzochinon**

*Schmied-Tobies Maria<sup>1</sup>, Axel P. Ritter & Thorsten Reemtsma*

*<sup>1</sup>Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung GmbH – UFZ*

*maria.schmied-tobies@ufz.de*

Die Reaktion zwischen einem Elektrophil und der DNA ist als ein molekulares Initialereignis bekannt, welches zu gentoxischen Effekten führen kann. Hierbei kann das Elektrophil exogen sein und in den Organismus gelangen oder aus einer Vorläuferverbindung in vivo gebildet werden. Die relativ harten sauerstoff- und stickstofflastigen Seitenketten der DNA können mittels Michael-Addition, SN2-Reaktion, Acylierung oder unter Ausbildung einer Schiffschen Base modifiziert werden.[1] Resultat dieser reaktiven Toxizität ist die Ausbildung von Addukten (addition products) [2,3].

Ein analytischer Ansatz zur Untersuchung solcher DNA-Addukte sind Assays mit 32P-Markierung. Diese Methoden sind sehr sensitiv, es können aber keine Informationen über die ausgebildeten Adduktstrukturen erhalten werden.

Hierfür stellt die Massenspektrometrie ein geeignetes Detektionsverfahren dar, mit dem sowohl quantitative als auch qualitative Aussagen möglich werden. Klassisch wird hierbei die Labilität der glykosidischen Bindung innerhalb der 2'Deoxynukleoside ausgenutzt. Im positiven Ionisationsmodus kann die Abspaltung des Zuckerrestes (116 Da) unter Nutzung des constant neutral loss mittels eines Triple Quadrupol Massenspektrometers beobachtet werden.[4]

Innerhalb unserer Untersuchungen wurde eine LC-MS Methode zur Bestimmung von 2'Deoxynukleosidaddukten mittels constant neutral loss etabliert. Exemplarisch wurde die Reaktivität und Selektivität des Elektrophils para-Benzochinon gegenüber den Modelnukleophilen 2'Deoxycytidin, 2'Deoxyadenosin, 2'Deoxyguanosin und 2'Deoxythymidin untersucht. Es stellte sich heraus, dass unter Berücksichtigung physiologischer Bedingungen (Phosphatpuffer, pH 7,4, 37°C) 2'Deoxyguanosin die höchste Reaktivität gegenüber para-Benzochinon aufzeigte, gefolgt von 2'Deoxycytidin, während 2'Deoxyadenosin und 2'Deoxythymidin keine Addukte ausbildeten.

### Quellen:

[1] Schwöbel J. A. H., Koleva Y. K., Enoch S. J., Bajot F., Hewitt M., Madden J. C. Roberts D. W., Schultz T. W., Cronin M. T. D.: Chem. Rev. 2011, 111, 2562.

[2] Rappaport S. M., He L., Grigoryan H. Funk W. E., Williams E. R.: Toxicol. Lett., 2012, 213, 83.

[3] Jacobs A. T., Marnett L. J.: Acc. Chem. Res. 2010, 43, 673.

[4] Balbo S., Turesky R. J., Villalta P. W.: Chem Res Toxicol. 2014, 27, 356.



## Poster

 Chemikalienabbau



**P28 - Release and mineralization of radiolabeled, multiwalled carbon nanotubes ( $^{14}\text{C}$ -MWCNT) from polycarbonate composites in soil**

Hennig Michael P.<sup>1</sup>, Wyrwoll Anne J., Maes Hanna M., Schäffer Andreas

<sup>1</sup>RWTH Aachen

michael.hennig@rwth-aachen.de

Multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) embedded in polymer matrices (e.g. polycarbonate (PC)) are used in many consumer plastic products. During their life cycle, MWCNT or MWCNT-polymer fragments may be released and enter the environment e.g. through polymer matrix degradation by solar radiation. Within the EU-project 'Sustainable Nanotechnologies (SUN)', we develop methods to quantify the release and mineralization of radiolabeled MWCNT ( $^{14}\text{C}$ -MWCNT) from MWCNT-polymer composites in soil. Furthermore, we investigate whether previous irradiation of MWCNT-PC composites with simulated solar radiation (SSR+, 1000 MJ/m<sup>2</sup>) has an influence on their release and mineralization in soil. Non-irradiated composites (SSR-) serve as controls.

SSR+ (n=4) and SSR- (n=3)  $^{14}\text{C}$ -MWCNT-PC composites (150 µg MWCNT per composite with a weight about 150 mg) were placed into soil for 188 d. After 63 d, released radioactivity in the soil, directly surrounding the composite and trapped  $^{14}\text{CO}_2$  (by soda lime) were measured by liquid scintillation counting. The release of radioactive material from the composites after 188 d incubation will be shown. Additionally we will present corresponding data with pristine  $^{14}\text{C}$ -MWCNT (n=4) in soil (258 µg MWCNT/treatment).

In general, SSR treatment enhanced the release of  $^{14}\text{C}$ -MWCNT or  $^{14}\text{C}$ -MWCNT-PC fragments from the composites to the soil by a factor of 99 (SSR+: 0.59 µg ± 0.39 µg  $^{14}\text{C}$ -MWCNT/composite) and the mineralization of  $^{14}\text{C}$ -MWCNT by a factor of 2.1 (SSR+: 6.32 ng ± 1.41 ng  $^{14}\text{C}$ -MWCNT/composite) compared to non-irradiated composites. Microbial matrix degradation or mechanical transfer may be responsible for the release of MWCNT to soil. Based on the total amount of  $^{14}\text{C}$ -MWCNT in the soil, mineralization was more pronounced for irradiated composites (1.07 %) compared to pristine MWCNT (0.24 %). Soil microbes may use the polymer matrix as carbon source resulting in an enhanced microbial growth and subsequently in a stronger mineralization of MWCNT.

This study showed that SSR enhances the release of MWCNT or MWCNT-PC fragments from MWCNT-PC composites to soil. Moreover, we observed that pristine MWCNT and MWCNT embedded in PC composites are slowly mineralized in soil. The developed quantification methods will be used to investigate the release of MWCNT from weathered composites within the SUN-project: MWCNT-polypropylene and epoxy resin.

### **P29 - Prüfung und Validierung von Software zur kinetischen Auswertung von Abbaudaten**

*Meinecke Stefan<sup>1</sup>, Johannes Ranke<sup>2</sup>, Marita Winkler<sup>3</sup>*

*<sup>1</sup>Umweltbundesamt, Berlin,*

*<sup>2</sup>Wissenschaftlicher Berater, Grenzach-Wyhlen,*

*<sup>3</sup>Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau*

*stefan.meinecke@uba.de*

Zur Bewertung des Abbau- und Verteilungsverhaltens von Stoffen in der Umwelt werden die Messwerte z.B. aus Abbaustudien im Boden oder im Wasser-Sediment-System auf der Basis von nichtlinearen Modellen entsprechend den Empfehlungen in FOCUS 2006 ausgewertet.

Die Modellparameter, die zur besten Übereinstimmung zwischen kinetischem Modell und experimentellen Daten führen, werden zur Berechnung von Halbwertszeiten herangezogen. Die Halbwertszeiten wiederum werden entweder als Persistenz-/Triggerkriterium oder als Input-Parameter für die Expositionsrechnung im Zulassungsprozess von Umweltchemikalien verwendet.

Für die Optimierung der Parameter wurde im Umweltbundesamt (UBA) hauptsächlich die Software ModelMaker 4.0 eingesetzt, die aber seit vielen Jahren nicht mehr weiterentwickelt wird. Inzwischen ist eine ganze Reihe an alternativen Softwarepaketen verfügbar, die mehr oder weniger gut für diese Aufgabe einsetzbar sind.

In einem vom UBA initiierten Projekt sollen in einem mehrstufigen Verfahren für verschiedene Nutzergruppen alternative Softwarepakete auf Eignung für den Routineeinsatz in der Stoffbewertung geprüft werden. Dabei werden neben der rein rechnerischen Eignung eine Reihe von weiteren Bewertungskriterien wie Funktionalität, Benutzeroberfläche, Dokumentation, Anwenderfreundlichkeit herangezogen. Bestandteil dieses Verfahrens ist auch die Etablierung einer Suite von Testdatensätzen, die für zukünftige Validierungen eingesetzt werden kann.

In diesem Beitrag wird das Konzept zu Auswahl und Validierung der Softwarepakete für die verschiedenen Nutzergruppen vorgestellt.

### **P30 - Vorhersage von Transformationsprodukten in der Umwelt - ein High Throughput System für Untersuchungen von Photolyseprodukten**

Weidauer Cindy<sup>1</sup>, Bettina Seiwert, Tom Heyner, Thorsten Reemtsma

<sup>1</sup>Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung, Leipzig

cindy.weidauer@ufz.de

Transformationsprodukte in der Umwelt zu detektieren und einzelnen Chemikalien zuzuordnen ist aufgrund der Komplexität der möglichen Reaktionen nicht einfach. Daher ist es sinnvoll, diese Transformationsprozesse im Labor nachzustellen und schrittweise deren Komplexität zu erhöhen.

Kenntnisse über Transformationsprodukte aus solchen Studien erleichtern die anschließende Detektion in der Umwelt.

Aus diesem Grund wurde ein Simulationssystem für den Abbau von verschiedenen Chemikalien in wässriger Lösung entwickelt. Bisher konnte ein Fließsystem für den photolytischen Abbau etabliert werden. Als Lichtquelle für photochemische Reaktionen (direkt und indirekt) wird eine Xenonlampe (Sonnensimulator) verwendet. Mit diesem Aufbau können verschiedene Substanzen unter verschiedenen Bedingungen nacheinander und direkt mit LC-MS gemessen werden.

Die online-Kopplung des Fließsystems mit der hochauflösenden Massenspektrometrie ermöglicht die schnelle Ermittlung einer Summenformel, wobei die Information aus Retentionszeit und Fragmentierungsmuster Hinweise auf mögliche Strukturen geben. Dadurch ist es möglich, unbekannte Transformationsprodukte zu erfassen.

Für die vorliegenden Untersuchungen wurde der Einfluss unterschiedlicher Umweltbedingungen (pH, Strahlungsintensität und -dauer) auf das Spektrum der Transformationsprodukte untersucht. Zusätzlich wurde der Einfluss verschiedener Sensitizer (wie z.B. DOM)<sup>1, 2</sup> für die indirekte Photolyse betrachtet. Mit all diesen Untersuchungen ist es möglich, ein mechanistisches Verständnis für die jeweiligen Transformationswege zu gewinnen. Die Vorteile dieses Vorgehens sollen am Beispiel einer Auswahl anthropogener Spurenstoffe verdeutlicht werden.

Quellen:

1. Xu, H.; Cooper, W. J.; Jung, J.; Song, W., *Water Research* 2011, 45 (2), 632-638.

2. Carlos, L.; Martire, D. O.; Gonzalez, M. C.; Gomis, J.; Bernabeu, A.; Amat, A. M.; Arques, A., *Water Research* 2012, 46 (15), 4732-4740.

## Poster

### Passive Sampling





### **P31 - Passive sampling strategies to monitor Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) emissions to rivers during flood waves**

*Gallé Tom<sup>1</sup>, Vincent Lumbab, Denis Pittois*

*<sup>1</sup>CRP Henri Tudor*

*tom.galle@tudor.lu*

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) remain an issue in the WFD due to very low EQS for higher molecular compounds of this group. PAH are emitted during flood-waves through surface runoff in urban settings mainly. Monitoring these events is cumbersome and usually requires the use of autosamplers, which precludes wider monitoring campaigns. Here we explore the potential of sediment nets and diverse passive samplers (Empore C<sub>18</sub>, Tenax) to catch event mean concentrations during flood waves. For that purpose the different techniques have been deployed in parallel in a longitudinal profile in a Luxembourgish river. The study is complemented by calibration experiments in the lab involving desorption studies with suspended sediments and sampling rates of the samplers.

## P32 - Passive Sampling von Ivermectin an einem Fließgerinne mit Hilfe der thin film microextraction (TFME)

Martin Katharina<sup>1</sup>, Manuel Wohde<sup>1</sup>, Christoph Hartwig<sup>1</sup>, Rolf-Alexander Düring<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Justus-Liebig-Universität Gießen

katharina.martin@umwelt.uni-giessen.de

Ivermectin ist ein Antiparasitikum, mit dem Nutztiere wie bspw. Rinder und Schafe weltweit behandelt werden. Der Wirkstoff kann oral gegeben, als Salbe über die Haut verabreicht oder injiziert werden. Das Antiparasitikum wird im Organismus behandelter Tiere nur im geringen Maße metabolisiert und gelangt zum großen Teil unverändert in die Umwelt, direkt über die Ausscheidungen des Viehs und durch Auswaschung vom Fell behandelter Tiere, oder aber über das Ausbringen organischer Dünger auf die Felder. Ivermectin wirkt hochtoxisch auf Endo- und Ektoparasiten (Bandwürmer, Läuse, Milben) sowie bei relevanten Umweltkonzentrationen auch auf Nichtzielorganismen (*Daphnia magna*, *Coleoptera sp.*). Das lipophile Ivermectin zeigte eine hohe Affinität zu organischer Substanz. Gelangt dieser Wirkstoff in Gewässer, sorbiert er innerhalb weniger Stunden an das Sediment. Dort verbleibt er über mehrere Wochen bis Monate und wird nur sehr langsam abgebaut. Ivermectin stellt eine Gefahr für aquatische Lebewesen, wie Daphnien und Regenbogenforellen dar.

Mit einer neu entwickelten Probenahmeapparatur wird der Abbau und Verbleib von Ivermectin in einem künstlichen Fließgerinne untersucht. Die Probenahme und Analytanreicherung erfolgt mit Hilfe der noch neuen thin film microextraction (TFME). Die sogenannten Blades sind mit Kieselgel-C<sub>18</sub> beschichtet. Dieses passive Probenahmeverfahren ermöglicht eine einfache Bestimmung von Wirkstoffkonzentrationen im Fließgewässer. Nach der Methodenvalidierung im Labormaßstab wird die Apparatur im Freiland getestet. Ein mehrwöchiger Mesokosmos Versuch wurde angelegt, der die Bedingungen in einem natürlichen Fließgerinne simuliert. Die Wasserphase wird zeitlich hochaufgelöst beprobt, um den Abbau des Ivermectins aus der wässrigen Phase abzubilden. Als Referenzmethode wird die Festphasenextraktion (SPE) verwendet. Die Sorption an angebrachte Edelstahlbleche im Fließgerinne wird ebenfalls untersucht, um die Anlagerung von Ivermectin an die Wandungen abzuschätzen. Sedimentproben in Edelstahlwannen werden eingebracht, um die hohe Affinität zum Sediment zu zeigen.

### **P33 - Determination of the sorption kinetics and equilibrium partitioning ratios of pharmaceuticals to Oasis HLB for use in passive sampling applications**

*Jeong Yoonah<sup>1</sup>, Andreas Schaeffer, Kilian E.C. Smith*

*<sup>1</sup>KIST Europe*

*ya.jeong@kist-europe.de*

The widespread detection of human pharmaceuticals within aquatic ecosystems has become an environmental problem. Many pharmaceuticals, classified as “contaminants of emerging concern”, are persistent in the environment and potentially harmful to human and environment. Passive samplers such as the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) are frequently used to monitor trace levels of these compounds. Advantages of such devices are the provision of time-weighted averages of the dissolved concentrations, in situ sampling, and no power requirements. POCIS consists of an adsorbent polymer (e.g., Oasis HLB) enclosed between two membranes. Although Oasis HLB is the one of the most widely used sorbents in the POCIS, knowledge on contaminant sorption behavior and kinetics to this porous polymer is scarce. Three anionic (diclofenac, naproxen, sulfamethoxazole), two cationic (atenolol, metoprolol), and one neutral compound (carbamazepine) with a large range of hydrophobicities ( $\log K_{ow}$  from -0.03 to 4.02) were chosen. A multi-residue LC-MS analytical method has been developed for the simultaneous quantification of the above compounds and their deuterated surrogates as internal standards in a single run. Partition coefficients between Oasis HLB and water as function of pH, ionic strength, and temperature will be determined. In addition the role of contact time between the Oasis HLB sorbent and solution will be studied to better understand the exchange kinetics (e.g., initial surface sorption versus sorption within the internal pores). Finally this study will explore sorption/desorption hysteresis to better direct the application of Oasis HLB for analytical purposes.

## **P34 - Bioverfügbarkeit und ökotoxikologische Charakterisierung von hydrophoben organischen Schadstoffen in Sedimenten der Deutschen Bucht und deren Zuflüssen**

Niehus Nora<sup>1</sup>, Moritz Kielmann, Berit Brockmeyer, Henner Hollert, Gesine Witt  
<sup>1</sup>Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg  
 noraclaire.niehus@haw-hamburg.de

Die Nordsee ist ein wichtiger Handels- und Schifffahrtsweg, verfügt über Gas- und Erdölreserven und bietet einen vielfältigen Fischbestand, der jedoch durch kommerzielle Fischerei in den letzten hundert Jahren stark geschrumpft ist. Vor allem Grundschieppnetze und Schadstoffzuflüsse der Ostsee, Elbe und Weser prägen den Zustand des Sediments der deutschen Bucht.

Im Rahmen des Küstenforschungsprojekts NOAH soll ein web-basierter Habitatatlas erstellt werden, der physikochemische und biologische Eigenschaften der Deutschen Bucht widerspiegelt. Fokussierend auf die Schadstoffe in Sedimenten wurden dazu Kasten-greiferproben aus charakteristischen Sedimentprovinzen der Deutschen Bucht entnommen. Um den Eintrag der Zuflüsse zu bestimmen, wurden Elbe und Weser zusätzlich beprobt.

Zur Bestimmung der frei gelösten Schadstoffkonzentrationen ( $C_{\text{free}}$ ) von hydrophoben organischen Schadstoffen (HOCs) wurden native Sedimente im Labor (ex-situ) mit SPME Fasern (10  $\mu\text{m}$  PDMS beschichtet) extrahiert und ohne weitere Aufarbeitung mittels Thermodesorption im GC/MS analysiert. Um auch  $C_{\text{free}}$  in-situ bestimmen zu können, wurden in geeigneten, schlackigen Gebieten Passivsammler (Witt et al. 2013) ausgebracht, nach zwei Monaten Inkubation entfernt und wie bei der ex-situ Methode im GC/MS analysiert. Zudem wurde die gesamte Schadstoffkonzentration der HOCs ( $C_{\text{sed}}$ ) mittels Mikrowellenextraktion aufgearbeitet und anschließend im GC/MS bestimmt. Für die Untersuchung der biologischen Wirkung der Schadstoffe im Sediment wurden die Sedimente gefriergetrocknet, in der ASE (accelerated solvent extraction) mit einem Aceton/Hexan Gemisch extrahiert und in DMSO aufgenommen. Diese Extrakte wurden im Fischeitest mit *Danio rerio* auf akute Embryotoxizität und im EROD Assay auf dioxinähnliche-Wirksamkeit untersucht.

Insgesamt wurden die höchsten Konzentrationen von  $C_{\text{free}}$  und die höchste Basistoxizität in der Deutschen Bucht nahe der Elbmündung gemessen, auch in den Biotests konnte das beobachtet werden. Deutlich höhere Konzentrationen und Effekte in den Biotests wurden bei den Proben aus Weser und Elbe beobachtet. Die Zusammensetzungen der PAKs und PCBs in  $C_{\text{sed}}$  und  $C_{\text{free}}$  zwischen den Stationen der Deutschen Bucht waren ähnlich. Durch die hydrophoben Eigenschaften ist der Anteil der niedermolekularen PAKs und PCBs in der freigelösten Konzentration höher, wenn jedoch die chemische Aktivität betrachtet wird, steigt der Anteil der höheren PAKs sowie höher chlorierten PCBs. Durch die Korrelation des standortspezifischen Verteilungskoeffizienten (KD) und den  $\log K_{\text{ow}}$  Werten der HOCs konnte dargestellt werden, an welchen Standorten Schadstoffe stärker gebunden sind.

Mit  $C_{\text{free}}$  lassen sich viele Parameter der Ökotoxikologie bestimmen. So können Aussagen zur Bioverfügbarkeit, Bioakkumulation, Basistoxizität oder die Konzentration im benthischen Organismus ( $C_{\text{lipid}}$ ) getroffen werden. Ziel der Untersuchungen ist es daher, die Risikobewertung und das Risikomanagement von Sedimenten zu verbessern, indem  $C_{\text{free}}$  als Indikator für die Sedimentrisikobewertung eingesetzt wird.

### P35 - Passive Equilibrium Sampling of Hydrophobic Organic Contaminants in Sediment

Jahnke Annika<sup>1</sup>, Kimmo Mäenpää Joensuu<sup>2</sup>, Gesine Witt<sup>3</sup>, Sabine Schäfer<sup>4</sup>, Philipp Mayer<sup>5</sup>

<sup>1</sup>ITM Stockholm University

<sup>2</sup>Department of Biology, University of Eastern Finland

<sup>3</sup>Department of Environmental Engineering, Hamburg University of Applied Sciences,

<sup>4</sup>Department Biochemistry, German Federal Institute of Hydrology, Koblenz

<sup>5</sup>Department of Environmental Engineering, DTU Denmark, Kongens Lyngby

annika.jahnke@itm.su.se

Hydrophobic organic contaminants (HOCs) reaching the aquatic environment are largely stored in sediments. The exposure risk of contaminated sediments is challenging to assess since traditional exhaustive extraction methods capture both the freely dissolved and the bound fractions. Contrarily, only the freely dissolved concentration ( $C_{free}$ ) represents the effective concentration for diffusive uptake and partitioning. Passive equilibrium sampling approaches can deliver  $C_{free}$ , e.g. glass jars with  $\mu\text{m}$ -thin silicone coatings on the inner vertical walls for equilibration in the laboratory [1] and a device housing a number of silicone-coated fibers for in situ equilibration [2]. In both cases, the parallel sampling with varying silicone thicknesses can be applied to indicate valid equilibrium sampling, avoiding tedious time series measurements. The measured equilibrium partitioning concentrations in the silicone ( $C_{sil}$ ) can be used directly, e.g. for the assessment of spatial trends or comparison with  $C_{sil}$  from other media such as biota [3]. Moreover,  $C_{sil}$  can be divided by silicone/water partition ratios [4] to yield  $C_{free}$ . In order to evaluate HOC levels in biota, concentrations in model lipids at thermodynamic equilibrium with the sediment ( $C_{sed,lip}$ ) can be calculated as the product of  $C_{sil}$  and lipid/silicone partition ratios [5], which has been done in several studies with limnic and marine sediments [3,6-7]. The  $C_{sed,lip}$  data can then be compared with lipid-normalized concentrations in aquatic organisms or regulatory thresholds. Furthermore, chemical activities ( $a$ ) can be calculated for field sediments as the product of  $C_{sil}$  and analyte-specific activity ratios and assessed in terms of baseline toxicity [8].

This overview poster shows that silicone-based passive equilibrium sampling has proven to be a straightforward, precise and sensitive approach to determine the effective concentrations of HOCs relevant in risk assessment that may be useful for sediment management decision-making.

#### References:

- [1] Reichenberg et al. Chem. Cent. J. 2008 2:8; [2] Witt et al. Environ. Sci. Technol. 2013 47:7830; [3] Jahnke et al. Environ. Sci.: Processes Impacts 2014, 16, 464-472; [4] Smedes et al. Environ. Sci. Technol. 2009 43:7047; [5] Jahnke et al. Chemosphere 2008 73:1575; [6] Mäenpää et al. Environ. Sci. Technol. 2011 45:1041; [7] Jahnke et al. Environ. Sci. Technol. 2012 46:10114, [8] Mayer et al. Integr. Environ. Assess. Manag. 2014, 10, 197-209.

## Poster



### Schadstoffe im Wasserkreislauf



### P36 - Hygienische Beurteilung von Kunststoffen im Kontakt mit Trinkwasser

Thieme Alexander<sup>1</sup>, Jürgen W. Einax, Wolfgang Möller

<sup>1</sup>Friedrich-Schiller-Universität Jena/ IWU Luisenthal

a.thieme@iwu-luisenthal.de

Der Einsatz von organischen Rohrleitungsmaterialien gewinnt in der Trinkwasserinstallation gegenüber metallischen Werkstoffen immer mehr an Bedeutung. Für den Transport von Trinkwasser bieten Kunststoffrohre gegenüber metallischen Werkstoffen eine Reihe von Vorzügen. Für die Verwendung von organischen Materialien in Wasserversorgungsanlagen gelten die Anforderungen des § 17 Abs. 1 TrinkwV 2001 als erfüllt, wenn mindestens die allgemein anerkannten Regeln der Technik eingehalten sind. Die hygienische Unbedenklichkeit wird durch die aktuell gültige KTW-Leitlinie des Umweltbundesamtes und unabhängig davon durch die Prüfung nach DVGW Arbeitsblatt W 270 sichergestellt.

Nach den Grundanforderungen der KTW-Leitlinie wird unter anderem der Summenparameter TOC für die Bewertung von organischen Rohrleitungsmaterialien ermittelt. Der gezielte Nachweis von einzelnen organischen Substanzen, die aus dem Rohrleitungsmaterial in das Trinkwasser übergehen und der Einfluss von Desinfektionsmitteln (Chlordioxid; Natriumhypochlorit) im Stagnationswasser auf das Migrationsverhalten, findet jedoch keine Berücksichtigung.

Zahlreiche organische Verbindungen, wie z.B. tert.-Butylmethylether (MTBE), Aceton, tert.-Butanol (TBA), 2,4-Di-tert.-butylphenol sowie mono-tert.-Butylphenole, finden sich in Stagnationswässern von kommerziell verwendeten Rohrleitungsmaterialien, wie PE-Xa, PE 100 und Polypropylen [1]. Ein Teil dieser Verbindungen ist für eine Geruchs- und Geschmacksbeeinträchtigungen des Trinkwassers verantwortlich, die zum Beispiel im Sommer 2010 im Raum Erfurt beim Endverbraucher auftrat.

Weiterhin konnten eine Reihe von Abbauprodukten verschiedener Antioxidationsmittel identifiziert und deren Bildungsmechanismus aufgeklärt werden. Es handelt sich um die Verbindungen 2,6-Di-tert-butyl-1,4-benzochinon, Methyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat (Metilox®) und 7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-dien-2,8-dion. Die Substanzen 2,6-Di-tert-butyl-1,4-benzochinon und 7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-dien-2,8-dion wiesen eine quantitative Abhängigkeit der ermittelten Konzentrationswerte zur eingestellten Konzentration des Desinfektionsmittels Chlordioxid in den Stagnationswässern auf.

Eine toxikologische Bewertung, insbesondere der Abbauprodukte von Antioxidationsmitteln, ist auf Grund einer fehlenden bzw. unvollständigen Datenbasis nicht möglich. Hier kann zunächst als erste Bewertungsbasis nur die Empfehlung des Umweltbundesamtes für teil- oder nichtbewertbare Stoffe ohne bzw. lückenhafte humantoxikologische Datenbasis herangezogen werden.

Literatur:

[1] Koch A.: Gaschromatographische Verfahren zum Nachweis der Freisetzung von Inhaltsstoffen aus Polymermaterialien im Trinkwasserkontakt, Der Andere Verlag, Osnabrück, 2004

## **P37 - Analyse der Mischungstoxizität von potentiell gentoxischen Wasserkontaminanten mit dem Fischembryotoxizitätstest (DarT)**

Schmidt Susanne<sup>1</sup>, Wibke Busch, Rolf Altenburger, Eberhard Küster

<sup>1</sup>UFZ Leipzig

susanne.schmidt@ufz.de

Durch die Verschmutzung von Grundwasser und Oberflächengewässern durch Substanzen unterschiedlichster Herkunft stellen diese ein bisher nur teilweise kalkulierbares Risiko dar. Bisher werden viele der Umweltkontaminanten noch als Einzelstoffkontaminanten betrachtet und bewertet, die Risikoabschätzung erfolgt z.B. mit Embryonen des Zebrafisch (Danio rerio). Kontaminanten, die unterhalb von bestehenden Geringfügigkeitsschwellen bzw. Grenzwerten liegen, gelten als unkritisch.

Das Ziel der Studie war es, das Potential des Fischembryotoxizitätstests für die Analyse von bekannten/ vermuteten gentoxischen Trinkwasserkontaminanten und deren Mischungen zu testen. Dabei wurde der Frage nachgegangen, ob sich die beiden Mischungskonzepte (Konzentrationsadditivität, unabhängige Wirkung) zur Vorhersage von Mischungseffekten der Substanzen eignen. Dafür wurden zunächst ausgewählte Einzelsubstanzen im Fischembryotoxizitätstest auf letale, subletale und teratogene Effekte nach 96h Exposition analysiert: Carbamazepin (Medikament), Carbendazim (Fungizid), 2-Amino-9H-pyrido-[2,3-b]-indol (AαC, Zigarettenrauchinhaltsstoff) und 2,4-Dinitrotoluol (2,4-DNT, Industriechemikalie). Die Toxizität der Einzelsubstanzen unterschied sich um mehr als zwei Größenordnungen. Carbendazim (LC50 = 1,25 µM) > AαC (LC50 = 8,16 µM) > 2,4-DNT (LC50 = 177,05 µM) > (Carbamazepin). Für Carbamazepin wurde keine Letalität, jedoch ein verzögertes Schlupfverhalten beobachtet (EC50 = 276,49 µM). Für AαC und 2,4-DNT wurde neben letalen Effekten auch Effekte auf die Pigmentierung festgestellt (AαC EC50 = 1,82 µM, 2,4-DNT EC50 = 8,81 µM). Es wurden zwei binäre Mischungen auf Basis der Letalität getestet: 2,4-DNT/AαC (Mischung 1) und Carbendazim/AαC (Mischung 2). Die beobachteten Effekte beider Mischungen konnten durch das Konzept der Konzentrationsadditivität sehr gut vorhergesagt werden (LC50 der Mischung 1 = 119,21 µM, LC50 der Mischung 2 = 4,50 µM). Da AαC und 2,4-DNT beide einen Einfluss auf die Pigmentierung hatten, wurde außerdem eine Mischung auf Basis dieses teratogenen Effekts getestet. Auch hier wirkten die Substanzen konzentrationsadditiv (EC50 = 5,37 µM).

Es konnte damit als „proof of principle“ gezeigt werden, dass die untersuchten Kontaminanten Mischungseffekte im Fischembryotoxizitätstest zeigen. Ebenfalls konnten die Mischungseffekte nach dem Prinzip der Konzentrationsadditivität vorhergesagt werden. Aufgrund dieser Ergebnisse ist es möglich, dass auch Kontaminanten, deren Konzentrationen unterhalb von bestehenden Grenzwerten liegen, als Mischung Effekte auf Organismen wie Embryonen des Zebrafisch haben können.



### **P38 - Identifizierung von 1,4-Dioxan-Emittenten am Oberrhein und weiteren Fließgewässern**

*Daube Matthias<sup>1</sup>, Peter Diehl<sup>2</sup> & Wilhelm Püttmann<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>Institut für Atmosphäre und Umwelt, AG Umweltanalytik, Goethe-Universität Frankfurt*

*<sup>2</sup>Rheingütestation Worms im Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz, Worms*

*mdaube@gmx.net*

1,4-Dioxan ist ein cyclischer Ether, der aufgrund seiner guten Wasserlöslichkeit und schlechten biologischen Abbaubarkeit eine besondere Herausforderung für die Abwasser- und Trinkwasseraufbereitung darstellt. In Toxizitätsstudien wurde 1,4-Dioxan von der IARC als mögliches Humankarzinogen klassifiziert. 1,4-Dioxan findet Verwendung als industrielles Lösemittel in der Farben-, Lack- und Kunststoffherstellung sowie in der pharmazeutischen Industrie. Da 1,4-Dioxan auch ein Nebenprodukt in Ethoxylierungsprozessen darstellt, ist es unter anderem in Polymeren, Tensiden, Kosmetikprodukten als Spurenstoff enthalten. 1,4-Dioxan gelangt vorwiegend über kommunale und industrielle Abwässer in die aquatische Umwelt und konnte bereits in den Flüssen Rhein, Main und Oder mit Konzentration bis in den µg/L-Bereich nachgewiesen werden. Die mittlere Fracht im Rhein betrug bei Messungen im Jahr 2013 etwa 134 kg/Tag [1]. Die besondere Problematik von 1,4-Dioxan besteht darin, dass der Stoff weder bei der Uferfiltration noch bei der anschließenden Aufbereitung des Rohwassers in den flussnahen Wasserwerken nennenswert entfernt wird [1].

Ob und in welcher Menge 1,4-Dioxan auch diffus über Formulierungen von Pflanzenschutzmitteln in die Umwelt gelangt, ist bisher nicht systematisch untersucht worden und war deshalb Gegenstand der vorliegenden Studie. Darüber hinaus wurden Stichproben aus dem Rhein und weiteren hessischen Fließgewässern sowie 5 Monate lang Wochenmischproben an der Rheingütestation Worms entnommen, um potenzielle Einträge durch die Landwirtschaft und die chemische Industrie zu untersuchen. Die Proben wurden in Anlehnung an die US-EPA 522 Methode mit Hilfe der Festphasenextraktion und GC/MS analysiert. Anhand der Langzeitstudie sollte ein Zusammenhang zwischen dem jahreszeitabhängigen Pestizideinsatz und einem Eintrag von 1,4-Dioxan in den Rhein aufgeklärt werden und des Weiteren die Lage, Einleitegewohnheit und Auswirkung anderer Emittenten von 1,4-Dioxan am Oberrhein aufgeklärt werden.

1,4-Dioxan ist seit dem Jahr 2010 im RIWA-Messprogramm enthalten und sollte folglich auch in das Überwachungsprogramm für Abläufe industrieller Direkt- und Indirekteinleiter in unsere Fließgewässer aufgenommen werden.

#### Literatur:

[1] Stepien, D.K.; Diehl, P.; Helm, J.; Thoms, A.; Püttmann, W. (2014): Fate of 1,4-dioxane in the aquatic environment: From sewage to drinking water. *Water Res* 48, 406-419

## **P39 - Kläranlagen als anthropogene Quellen von N-Heterocyclen in Oberflächengewässern**

*Hillebrecht Christina<sup>1</sup>, Anne-Kathrin Siemers, Wolf-Ulrich Palm, Wolfgang Ruck, Dieter Steffen<sup>1</sup>*  
<sup>1</sup>Leuphana Universität Lüneburg  
 christina.hillebrecht@leuphana.de

Das Vorkommen und die Quellen von 23 N-Heterocyclen wurden im Flusssystem der Fuhse und dem Nebenfluss Aue/Erse in Südniedersachsen untersucht. Das Untersuchungsgebiet zeichnet sich durch eine große Anzahl kommunaler Kläranlagen und einen vergleichsweise geringen Abfluss des Flusses aus, woraus sich prinzipiell hohe Konzentrationen der durch Kläranlagen eingetragenen Verbindungen im Flusssystem ergeben. Darüber hinaus ist durch eine an den Nebenfluss Aue/Erse angeschlossene große industrielle Kläranlage ein Vergleich des Einflusses kommunaler und industrieller Kläranlagen möglich.

Zur Untersuchung des Einflusses von Kläranlagen auf das Flusssystem der Fuhse wurden von März 2013 bis Februar 2014 108 Wasserproben an insgesamt 41 Probenahmestellen entlang des gesamten Flusssystems Fuhse, des Nebenflusses Aue/Erse sowie den Abläufen fünf kommunaler und einer industriellen Kläranlage entnommen.

Die Proben wurden nach Filtration auf SPE-Kartuschen angereichert und fraktioniert. Anschließend erfolgten eine Aufkonzentrierung der Proben mit einem Rotationsverdampfer und die Analyse der Proben auf N-Heterocyclen mittels LC-MSMS.

Über bekannte Abflüsse an Pegeln in der Fuhse und Aue/Erse sowie Verdünnungsrechnungen konnten aus den Konzentrationen der N-Heterocyclen Frachten berechnet werden.

N-Heterocyclen wurden in z.T. hohen Konzentrationen mit bis zu 3000 ng/L für die Summe der Verbindungen 1/3-Methylisochinolin im Flusssystem der Aue/Erse gefunden.

Einige Verbindungen darunter Chinolin, 3-Phenylpyridin und 4-Phenylpyridin konnten bereits vor der ersten angeschlossenen Kläranlage im Fluss in geringen Konzentrationen nachgewiesen werden und lassen sich als eine charakteristische Hintergrundbelastung aus diffusen Quellen einstufen.

Als Hauptquelle für N-Heterocyclen in Oberflächengewässern konnten jedoch Kläranlagen identifiziert werden, wobei kommunale und industrielle Kläranlagen ein deutlich unterschiedliches Substanzpattern aufweisen. Der Einfluss kommunaler Kläranlagen zeigt sich in hohen Konzentrationen der Verbindungen Carbamazepin, Acridin, 9(10H)-Acridinon und 2-Methylchinolin im Flusssystem der Fuhse, während durch die untersuchte industrielle Kläranlage alle 23 N-Heterocyclen in das Oberflächengewässer eingetragen werden.

Die Konzentrationen und Frachten von N-Heterocyclen im Flusssystem der Fuhse und Aue/Erse, sowie im Ablauf kommunaler und industrieller Kläranlagen werden auf dem Poster präsentiert und anhand berechneter Verdünnungen der Einfluss von Kläranlagen auf das Flusssystem dargestellt.

### **P40 - Nachweis von 1,4-Dioxan im Roh- und Trinkwasser eines Wasserwerks, das LCKW-belastetes Grundwasser fördert.**

Magg Konrad<sup>1</sup>, W. Püttmann<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut für Atmosphäre und Umwelt - Umweltanalytik, J.W. Goethe-Universität, Frankfurt am Main  
konrad.magg@gmx.de

Der cyclische Diether 1,4-Dioxan (CAS-No. 123-91-1) ist eine mit Wasser vollständig mischbare HPV-Chemikalie, welche seitens der US-EPA als „probable human carcinogen“ (Gruppe B2) klassifiziert ist. 1,4-Dioxan besitzt wegen schlechter Adsorptionseigenschaften an organischem Bodenmaterial ( $\log K_{OC} = 1,3$ ), einem niedrigen Henry-Koeffizienten ( $4,88 \cdot 10^{-6} \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$ ) und der weitgehenden Persistenz gegenüber einem biologischen Abbau eine hohe Mobilität und lange Verweilzeit in der Hydrosphäre. 1,4-Dioxan wurde bis in die 1990er Jahre hauptsächlich chlorierten Lösungsmitteln (insb. 1,1,1-TCA) als Stabilisator mit einem Volumenanteil von 3 - 5 % zugesetzt. Aufgrund dieser historischen Verwendung ist 1,4-Dioxan bei Grundwasserschadensfällen durch leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe (LCKW) in den USA und Japan als Ko-Kontaminant nachgewiesen worden. Entsprechende Befunde sind aus Deutschland bisher nicht beschrieben worden.

Im Rahmen des hier vorgestellten Projekts wurde in 3 Messkampagnen das Roh- und Trinkwasser aus 6 Wasserwerken eines Wasserversorgungsunternehmens im Rhein-Main-Gebiet beprobt. Dabei sind die Förderbrunnen von 3 Wasserwerken jeweils durch eine LCKW-Schadstofffahne beeinflusst. Das hier gewonnene Grundwasser weist hauptsächlich eine Belastung durch Perchlorethylen (PER), Trichlorethylen (TCE) und cis-Dichlorethylen (cis-DCE) auf, während Chlorethane weitgehend fehlen. Die Aufbereitung des Rohwassers zu Trinkwasserqualität erfolgt über konventionelle technische Aufbereitungsmaßnahmen (Belüftung → Sand/Kiesfiltration → Aktivkohlefiltration → Desinfektion → Abgabe). Die Analytik der Proben wurde in Anlehnung an die US-EPA Methode 522 über Festphasenextraktion und Gaschromatographie mit gekoppelter Massenspektrometrie durchgeführt.

Mit Ausnahme eines Wasserwerks waren bei allen Probenahmen sowohl im Roh- als auch im Trinkwasser keine 1,4-Dioxan-Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze von  $0,032 \mu\text{g L}^{-1}$  nachweisbar. Die ermittelte 1,4-Dioxan-Konzentration des am stärksten durch LCKW belasteten Wasserwerks lag bei  $\varnothing 0,252 \mu\text{g L}^{-1}$  im Rohwasser und  $\varnothing 0,157 \mu\text{g L}^{-1}$  im Trinkwasser. Bei diesem Wasserwerk ist der Nachweis von 1,4-Dioxan im Wasser mutmaßlich auf eine LCKW-Altlast im Einzugsgebiet der Förderbrunnen zurückzuführen. Die Ergebnisse zeigen auf, dass LCKW-Altlasten auch in Deutschland eine potentielle Eintragsquelle für 1,4-Dioxan in das Grund- und Trinkwasser darstellen können. Bemerkenswert ist, dass 1,4-Dioxan anscheinend nicht nur dem 1,1,1-TCA (wie häufig berichtet), sondern auch dem TCE und/oder dem PER als Stabilisator zugesetzt worden sein muss. Die Analytik von 1,4-Dioxan im Grundwasser an anderen LCKW-Altlaststandorten ist derzeit in Planung.

### **P41 - Evaluating pharmaceuticals in rivers as tracers for WWTP performance in whole catchments**

*Gallé Tom<sup>1</sup>, Ruiping Wang, Michael Bayerle, Denis Pittois*

*<sup>1</sup>CRP Henri Tudor*

*tom.galle@tudor.lu*

Pharmaceuticals display variable fate in waste water treatment, but also following emission to rivers. Some compounds like carbamazepine can be used as a conservative tracer and can be directly related to population equivalents emitted in a river catchment. Other compounds reflect the performance of treatment plants and their presence in rivers can be used to evaluate the overall degradation efficiency in a river catchment. This requires the in-river fate of the compounds to be quantifiable: Indeed some compounds are subject to photodegradation or microbial transformation during transport in a river. Here we investigate the fate of a dozen pharmaceuticals using 1) diel autosampler campaigns to evaluate photochemical degradation and 2) longitudinal profiles with passive samplers to evaluate overall mitigation over a stretch of 12 km downstream a major waste water treatment plant in Luxembourg

### **P42 - Bewertung bislang nicht identifizierter anthropogener Spurenstoffe im aquatischen System: Ansatz zur Ermittlung der Mischungstoxizität in der Abwassermatrix**

*Asner Robert<sup>1</sup>, Willi Kopf, Klaus Weiß, Anne Bayer, Manfred Sengl, Marion Letzel*

*<sup>1</sup>Bayerisches Landesamt für Umwelt*

*robert.asner@lfu.bayern.de*

Im Abwasser von Kläranlagen (KA) können mit den neuen chemischen Analysemethoden immer mehr anthropogene Spurenstoffe wie z.B. Arzneimittel und Pestizide nachgewiesen werden. Diese werden mit den gängigen Abwasserreinigungsmethoden oft nicht vollständig abgebaut oder in andere unbekannte Spurenstoffe, sogenannte Transformationsprodukte (TP), umgewandelt. Über das Verhalten dieser TP in der Umwelt ist relativ wenig bekannt und ein Risiko für das aquatische Ökosystem kann nicht ausgeschlossen werden. Der hier vorgestellte ökotoxikologische Bewertungsansatz ist Teil des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Projektes „RISK-IDENT“ und nimmt sich dieser Problematik an.

Um Rückschlüsse über das Abbauverhalten von anthropogenen Spurenstoffen in KA zu erhalten, wurden am Bayerischen Landesamt für Umwelt (LfU) einer Laborkläranlage (LKA) die Substanzen Sulfamethoxazol, der humane Metabolit N4-Acetyl-Sulfamethoxazol, Clarithromycin, der humane Metabolit 14-Hydroxy-Clarithromycin und das Algizid Cybutryn als Mischung mit einer Konzentration von jeweils 40 µg/l zudosiert. So kann man unter genormten Bedingungen das Abbauverhalten von anthropogenen Spurenstoffen im Labormaßstab untersuchen. Der mit den fünf Stoffen dotierte Zulauf und der Ablauf der LKA, der zusätzlich eventuell entstandene TP enthalten kann, wurden mit standardisierten ökotoxikologischen Wirktests untersucht. Die Ausgangssubstanzen werden in der Literatur als sehr toxisch für Algen beschrieben, weshalb bei der Testauswahl besonderes Augenmerk auf die Hemmung der Zellvermehrung von einzelligen Grünalgen gelegt wurde. Ziel war es zu klären, ob durch Abbau oder Transformation der Ausgangssubstanzen in der LKA eine Reduzierung der Algentoxizität stattfindet.

Im Ablauf der LKA wurden Restkonzentrationen der Ausgangssubstanzen analytisch nachgewiesen. Außerdem wurde eine deutliche Hemmung des Algenwachstums sowohl im Zulauf als auch im Ablauf der LKA festgestellt. Die Restkonzentration von Cybutryn alleine reicht aus, um die algentoxische Wirkung im Ablauf der LKA zu erklären. Die gemessenen Restkonzentrationen der übrigen Substanzen sowie die beim Abbau in der LKA entstandenen unbekannten TP scheinen für die Mischungstoxizität einen vernachlässigbar geringen Beitrag zu leisten.

Das hier vorgestellte Verfahren zur Bewertung von TP als Beispiel für bislang nicht identifizierte anthropogene Spurenstoffe hat sich beim Praxistest mit den Substanzen Sulfamethoxazol, N4-Acetyl-Sulfamethoxazol, Clarithromycin, 14-Hydroxy-Clarithromycin und Cybutryn bewährt. Die Mischungstoxizität im Ablauf einer LKA konnte anhand der Restkonzentrationen der eingesetzten Substanzen plausibel erklärt werden.

## P43 - Hohe Konzentrationen von Hexamethoxymethylmelamin (HMMM) in ausgewählten Gewässern Südhessens

Eberhard Sven<sup>1</sup>, Foht S., Potouridis T., Püttmann W.

<sup>1</sup>Goethe-Universität Frankfurt am Main

s7266097@stud.uni-frankfurt.de

Bei Hexamethoxymethylmelamin (HMMM) handelt es sich um das Monomer eines Melaminharzes, das als Quervernetzer in Beschichtungen von warm gehärteten Kunststoffen oder als Kunststoff-Bindemittel in ölhaltigen Lacken verwendet wird. Gelangt es etwa durch Verluste in der Produktion oder durch Auswaschung aus Produkten in die Umwelt, so ist unter Berücksichtigung der guten Wasserlöslichkeit (149 mg/L [1]) die wässrige Phase das Kompartiment, in dem sich die Substanz bevorzugt aufhalten wird. Aufgrund des geringen Dampfdrucks von  $1,4 \times 10^{-8}$  hPa [1] ist nicht zu erwarten, dass die Substanz aus der Wasserphase in die Atmosphäre übertritt. Des Weiteren zeigt HMMM mit einem geringen logKOW von 1,61 [1] kein Potential zur Bioakkumulation bzw. zur Anreicherung im Sediment oder Klärschlamm. Zudem besitzt HMMM einen hohen LC50 (48h) von 702,2 mg/L auf *Daphnia magna* [1]. Möglicherweise ist diese sehr geringe Toxizität der Substanz der Grund dafür, dass nach unserem Kenntnisstand keinerlei Untersuchungen zu Konzentrationen von HMMM in der aquatischen Umwelt durchgeführt wurden. De Hoogh et al. (2006) zeigten jedoch, dass HMMM in der Maas die toxische Wirkung von 3-Cyclohexyl-1,1-dimethylharnstoff auf *Daphnia magna* durch Kombinationswirkung verstärkte [2].

Um die Verbreitung von HMMM in aquatischen Systemen zu überprüfen, wurden sowohl 41 Wasserproben in sechs hessischen Flüssen (Main, Kinzig, Nidda, Schwarzbach, Modau und Weschnitz), als auch 11 Wasserproben aus stehenden Gewässern (Kätscheslachweiher, Mönchwaldsee, Staudenweiher und dem Teich im Freizeitpark Kalbach) genommen. Die darin enthaltenen Mengen von HMMM wurden mittels Solid-Phase Extraktion (SPE) und Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) quantifiziert. Hierbei konnten hohe Konzentrationen von bis zu 1,1 µg/L in den Fließgewässern nachgewiesen werden. Lediglich in den Proben, die nah an der jeweiligen Flussquelle entnommen wurden, konnte kein HMMM bestimmt werden. Markante Konzentrationsanstiege in den Flüssen sind weniger auf den Eintrag kommunaler Abwässer, sondern eher auf direkte oder indirekte industrielle Einleiter zurückzuführen.

Bei den stehenden Gewässern konnte HMMM nur in einem Regenrückhaltebecken nachgewiesen werden. Die maximale Konzentration lag bei 0,47 µg/L, der Median bei 0,37 µg/L (n = 5). Dabei stammt das HMMM wahrscheinlich aus Dach- und Fassadenabläufen. Aufgrund der weiten Verbreitung von HMMM in unseren Oberflächengewässern und der nachgewiesenen ökotoxikologischen Wirkung in Kombination mit anderen Chemikalien, sind weitergehende Untersuchungen zu dieser Substanz angezeigt.

[1] Environmental Protection Agency (2002). Test Plan for Hexamethoxymethylmelamine. U.S. Environmental Protection Agency, Rockville, MD

[2] De Hoogh, C., Wagenvoort, A. J., Jonker, F., Van Leerdam, J. A., Hogenboom, A. C. (2006). HPLC-DAD and Q-TOF MS techniques identify cause of *Daphnia* biomonitor alarms in the River Meuse. Environ. Sci. Technol., 40, 2678-2685.



## Poster

 Umweltmonitoring





### **P44 - Monitoring Of Persistent Organic Pollutants In The Aegean – A Snapshot In July 2012**

*Lammel Gerhard, A. Besis, C. Efsthathiou, K. Eleftheriadis, J. Klánová, J. Kohoutek, P. Kukučka, P. Přibyllová, R. Prokeš, C. Samara, A. Sofuoglu, S. C. Sofuoglu, Y. Tasdemir, V. Vassilatou, D. Voutsas*

*Research Centre for Toxic Compounds in the Environment Masaryk University, Brno/CZ*

*Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz*

*lammel@recetox.muni.cz*

Persistent organic pollutants (POPs) are often found elevated in urban air, but are ubiquitous in the atmospheric environment including remote areas. Passive air sampling (PAS) is a suitable tool for monitoring and, hence, assessment of POPs in air [1]. A snapshot of the spatial (or geographical) distribution of a wide range of POPs across the Aegean was performed in July 2012.

Organic trace substances in air were collected by passive (PAS, polyurethane foam disk deployed in protective chambers [2]) at 5 sites around the Aegean, i.e. in the urban areas of Thessaloniki and Athens, semi-rural, rural and remote areas near Thessaloniki, Bursa and Urla (western Turkey) and the islands Euboea and Crete. The effective sampling volume of PAS was 'calibrated' based on side-by-side PAS and active (high volume) sampling (AAS). This way 5 3-4-ring PAHs, 9 OCPs, 7 indicator PCBs and 5 PBDEs could be included. Chemical analysis was done in one laboratory using GC-MS following DCM extraction and fractionation. All results were corrected for field blanks.

The results are discussed in the context of possible sources including long-range transport within and towards the Aegean.

#### References:

1. United Nations Environment Programme, Guidance on the Global Monitoring Plan for Persistent Organic Pollutants, Preliminary version, Geneva, 2007
2. Klánová J, Cupr P, Kohoutek J, Harner T (2008) Environ. Sci. Technol. 42, 550-555

## P45 - Auswertbarkeit von Umweltdaten mit Hilfe der Faktorenanalyse

Möller Stefan<sup>1</sup>, Jürgen W. Einax

<sup>1</sup>Friedrich-Schiller-Universität Jena

moeller.stefan@uni-jena.de

Chemometrische Methoden sind für die Auswertung von Umweltdatensätzen mit einer großen Probenzahl und vielen untersuchten Parametern besonders gut geeignet. Damit können Strukturen und Zusammenhänge in unübersichtlichen Datenmatrizen aufgedeckt werden. Die Faktorenanalyse ist ein exploratives Verfahren, bei dem ähnliche Merkmale zu einem Faktor zusammenfasst werden können. Dadurch können eine große Zahl von Merkmalen auf wenige latente Faktoren reduziert und diesen einzelnen Faktoren Ursachen zugeordnet werden.

Wachsendes Umweltbewusstsein in der Gesellschaft und ein verbesserter Umweltschutz führt zur Sanierung von Verschmutzungsquellen oder Schließung von Industrieanlagen. Weiterhin können durch die verbesserten wissenschaftlichen und technischen Möglichkeiten zunehmend mehr Verbindungen detektiert werden. Das führt zu immer größeren Datensätzen, in denen die Maximalwerte der Variablen sinken und um einen bestimmten Wert – die Nachweisgrenze – streuen oder kein Maximalwert bestimmt werden kann. Die Auswertung und Interpretation der Ergebnisse mit der multivariaten Datenanalyse wird durch diese schlecht konditionierten Datensätze erschwert.

Es wurde untersucht, wie Umweltdatensätze beschaffen sein sollten, damit eine sinnvolle Auswertung der Ergebnisse mit der Faktorenanalyse möglich ist. Dazu wurden verschiedene Testdatensätze mit sowohl abnehmender Zahl an Einleitern als auch sinkenden Einleitungen generiert. Die Simulation eines Testdatensatzes erfolgt in vier Schritten. Zuerst werden das Hintergrundrauschen und die Quellen getrennt voneinander generiert. Danach werden beide Datensätze kombiniert und anschließend für jedes Merkmal eine Messunsicherheit eingeführt. Die Standardabweichung und der Mittelwert der Werte des Hintergrundrauschens haben den größten Einfluss auf die Auswertbarkeit eines Merkmals mittels Faktorenanalyse. Aus beiden Parametern kann ein Erfassungs- bzw. Bestimmungswert berechnet werden. Diesen Wert – ähnlich der Erfassungs- bzw. Bestimmungsgrenze einer Analysenmethode – muss der Maximalwert eines Merkmals überschreiten, um mit der Faktorenanalyse sinnvoll ausgewertet werden zu können. Sinkt die Variabilität des Datensatzes, wird die Auswertung der Ergebnisse der Faktorenanalyse zunehmend erschwert. Ist der Maximalwert kleiner als der Erfassungswert, dann ist der Maximum der Quelle durch die Faktorenanalyse nicht mehr vom Hintergrundrauschen zu unterscheiden. Eine sinnvolle Auswertung ist für einen solchen generierten Testdatensatz nicht mehr möglich.

Die Validierung dieser Ergebnisse konnte mit den Elementgehalten in den Saalesedimenten aus dem Jahr 2010 [1] erfolgreich durchgeführt werden.

Quellen:

[1] Möller, S., Einax, J. W.: Metals in sediments – spatial investigation of Saale river applying chemometric tools. *Micr. J.*, 110, 2013, 233-238.

### **P46 - Nachweis organischer und anorganischer Schadstoffquellen für landwirtschaftliche Nutzpflanzen und Wasserressourcen im Güzelhisar-Einzugsgebiet der Ägäis-Region, Türkei (TRACE)**

*Czarnecki Sezin<sup>1</sup>, Bihter Colak Esetlili, Tolga Esetlili, Mahmut Tepecik, Yusuf Kurucu, Dilek Anac, Rolf-Alexander Düring*

*<sup>1</sup>Institut für Bodenkunde und Bodenerhaltung, Justus-Liebig-Universität Gießen  
sezin.czarnecki@umwelt.uni-giessen.de*

Das Untersuchungsgebiet Güzelhisar Basin liegt 6 km von Aliaga, Ägäis-Region, Türkei. Aliaga als Industriestadt mit Eisen- und Stahlwerken verursacht Schwermetallbelastungen in diesem Gebiet. Weitere Belastungen stammen aus der petrochemischen Industrie, der Schiffsverwertung, der Papier- und Düngemittelindustrie, sowie weiteren überwiegend schwerindustriellen Anlagen. Im landwirtschaftlich geprägten Güzelhisar-Einzugsgebiet dominieren Baumwolle, Mais, Gemüse, Olivenbäume und Weinreben. Das kontaminierte Wasser des Flusses Güzelhisar und der Talsperre wird zur Bewässerung in der Landwirtschaft genutzt. Ökologische Landwirtschaft ist in dieser Region aufgrund der Belastungssituation derzeit nicht möglich, ebenfalls kann unter diesen Bedingungen keine nachhaltige landwirtschaftliche Nutzung stattfinden.

Das Ziel dieser Pilotstudie ist es, Quellen von Nährstoffen, persistenten organischen Schadstoffen, Radionukliden und Metallen im Einzugsgebiet von Güzelhisar, einer Region mit gleichfalls industrieller und landwirtschaftlicher Prägung, nachzuvollziehen. Hierzu werden Boden-, Pflanzen-, Sediment- und Wasserproben analysiert.

Das Untersuchungsgebiet wird mittels Gittersystem (2,5 km östlich und westlich vom Fluss Güzelhisar) geprüft werden. Zu diesem Zweck werden jeweils vor den Regenfällen zwischen April und Mai sowie zwischen September und Oktober Boden-, Pflanzen-, Sediment- und Wasserproben entnommen, um Kontaminationsfaktoren zu bestimmen. Die zwei teilnehmenden Einrichtungen - EGE Universität Izmir (EGEUNI) und Justus-Liebig-Universität Gießen (JLUGI) - werden Schadstoffquellen im landwirtschaftlich genutzten Gebiet des Güzelhisar Einzugsgebiets identifizieren und deren Auswirkungen mit analytischen und chemometrischen Methoden abschätzen.

Mit diesem Projekt wird der Austausch zwischen Wissenschaftlern und Wissen zwischen der Türkei und Deutschland unterstützt werden. Workshops in der Türkei und in Deutschland werden die Menschen aus beiden Ländern zusammen bringen. Die multidisziplinäre Forschung im Bereich Wasser, Boden, Pflanzen und Sedimenten unter Verwendung von innovativen Technologien und modernen analytischen Methoden mit hoher Genauigkeit und Empfindlichkeit werden die Stakeholder im Rahmen des Projekts TRACE unterstützen.

## P47 - Vorkommen von polycyclischen Moschus-Verbindungen in Wasser- und Sedimentproben der Wetter (Hessen)

Pereira Cristian<sup>1</sup>, Leonard Böhm<sup>1</sup>, Rolf-Alexander Düring<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Justus-Liebig-Universität Gießen

mail\_at\_P@gmx.net

Eine umfangreiche Target-Untersuchung im Flussgebiet der Wetter (Hessen) sollte Aufschluss über den Einfluss von Abwassereinträgen auf Fließgewässer in landwirtschaftlich geprägten Regionen geben. Dazu wurden die beiden ökonomisch und ökologisch wichtigsten Vertretern der polycyclischen Moschus-Verbindungen (PMV) HHCB (Galaxolide®) und AHTN (Tonalide®) mit insgesamt zehn Probenahmen in vier Zeiträumen (viermal Winter 2007/2008, viermal Frühjahr 2008, einmal Herbst 2011 und einmal Sommer 2012) in der Wetter und einigen Zuflüsse analysiert. Als Bestandteile von Körperpflege- und Haushaltsmitteln werden diese sog. "down-the-drain"-Xenobiotika über kommunale Abwässer in Oberflächengewässer und die Umwelt eingetragen. Die Wetter weist auf ihrer relativ kurzen Fließstrecke von 69 km zahlreiche Einträge von kommunalen Abwässern auf. Das ca. 517 km<sup>2</sup> große Einzugsgebiet wird aufgrund hervorragender Bodenbedingungen, zu etwa 52 % landwirtschaftlich genutzt.

Für die Untersuchungen wurden Wasserproben an 18 bzw. 20 Messpunkten entnommen. Während der Probenahme im Sommer 2012 wurden zusätzlich Sedimentproben an elf Messpunkten entnommen. Die Extraktion der Wasserproben erfolgte mittels headspace solid-phase microextraction (HS-SPME). Die Sedimentproben wurden mittels mikrowellen-unterstützter Extraktion (MAE) mit Hexan extrahiert. Beide Probenarten wurden mit GC/MS gemessen.

Die Analysen der Wasserproben ergaben für die meisten Messpunkte PMV-Funde, wobei die HHCB-Konzentrationen zumeist höher als die AHTN-Konzentration waren. Im Mittel lagen sie zwischen den Bestimmungsgrenzen und 266 ng L<sup>-1</sup> HHCB bzw. 48 ng L<sup>-1</sup> AHTN.

Für sechs der 20 Messpunkte konnten zudem PMV-Frachten ermittelt werden. Diese lagen im Mittel zwischen 0,006 und 75,6 g d<sup>-1</sup> HHCB bzw. 0,003 und 23,6 g d<sup>-1</sup> AHTN. Ein Vergleich der PMV-Frachten mit den Summen aller Einwohnerwerte bis zu den jeweiligen Messpunkten ergab eine deutliche Korrelation, für HHCB von über 99 %. Im Mittel konnten tägliche Frachten pro Einwohnerwert von 0,25 mg HHCB und 0,09 mg AHTN abgeleitet werden.

Auch in den Sedimentproben wurden beide Analyten nachgewiesen. Die PMV-Konzentrationen blieben im Längsprofil der Wetter zumeist auf einem konstanten Niveau von 4 bis 10 µg kg<sup>-1</sup> TM HHCB und etwa 2 bis 6 µg kg<sup>-1</sup> TM AHTN. Das Abbauprodukt von HHCB, HHCB-Lacton, konnte ebenfalls in den meisten Sedimentproben identifiziert werden.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen, dass HHCB und AHTN auch in Umwelt-kompartimenten ländlicher Räume nachgewiesen werden können. Dies bestärkt ihre Eignung als anthropogene Marker für Abwassereinträge in Fließgewässer.

### **P48 - Einfluss bakteriell wirksamer Chemotherapeutika und von Stalldesinfektionsmitteln auf die Funktion und den Gasertrag von Biogasanlagen**

Zerr Walter<sup>1</sup>, Adolf Höhmann, Harald Schaaf, Sebastian Georgii, Hubertus Brunn

<sup>1</sup>Landesbetrieb Hessisches Landeslabor

walter.zerr@lhl.hessen.de

#### Einleitung

Biogasanlagen werden zum Start oder kontinuierlich während des anaerob verlaufenden Gärprozesses die notwendigen Bakterienstämme über die Exkremente der Nutztiere hinzugefügt – meist in Form von Gülle aber auch als Stallmist oder als Hühner-(trocken-)kot. Durch die notwendige Behandlung von Tierbeständen mit antibakteriell wirksamen Chemotherapeutika oder durch die Anwendung von Desinfektionsmittel zur Stallhygiene gelangen solche Stoffe über die Exkremente in den Reaktor. Somit ist es naheliegend, dass diese bakterizid wirkenden Substanzen auch den Prozess beeinflussen können.

#### Ziel und Durchführung der Studie

Ziel einer Studie im Eichhoflabor des LHL war es, durch die Messung der Veränderung der Gas- bzw. Methanentwicklung in Laborfermentern die stoff-, mediums- und konzentrations-abhängigen Einflüsse von Antibiotika und Stalldesinfektionsmitteln zu quantifizieren. So ergaben sich bei Direktzugabe zu diskontinuierlichen Vergärungen messbare Veränderungen bei Enrofloxacin ab >15mg/Liter Inokulum, bei Colistin waren es >40mg/Liter. Diese und höhere Konzentrationen der Reinsubstanzen wurden über unterschiedliche Zeiträume verteilt auch kontinuierlichen Gärprozessen zugesetzt. Um die Wirkung unter praxisnahen Bedingungen zu testen folgten Gärversuche mit den Exkrementen behandelter Hähnchen. Interaktionen verschiedener Antibiotika wurden nicht beobachtet. Getestet wurden Enrofloxacin, Colistin, Amoxycillin, Glutaraldehyd, Chloramin T.

Die Dotierung der Gülle mit Wirkstoffen erfolgte durch direkte Zugabe oder über Exkremente aus Tierversuchen. Dies wurde durch Geflügelhaltung in Ställen mit Folienwannen ermöglicht.

Diskontinuierliche und kontinuierliche Vergärungen unter praxisnahen Bedingungen dienten zur Bestimmung von Biogas- und Methanerträgen nach DIN 38414-8 oder nach VDI 4630

Im Laborversuch konnte zwischen Wirkstoffkonzentrationen die eine temporäre oder eine permanente Änderung der Gasentwicklung verursachen unterschieden werden. Ebenfalls konnte gezeigt werden, dass stoff- und konzentrationsabhängig der Gärprozess negativ aber auch positiv beeinflusst werden kann.

#### Zusammenfassung

Für die Abschätzung der Wirkstoffmenge die in einen Biogasreaktor gelangt wurden praxisnahe Szenarien durchgerechnet. Dabei wurden Bestandesdichten verschiedener Tierarten, empfohlene Dosierungen, anfallende (-r) Gülle bzw. Mistmengen und die tägliche Beladung pro m<sup>3</sup> Reaktorvolumen berücksichtigt. In keinem Fall konnte im Reaktor eine Wirkstoffkonzentration erreicht werden, die den Prozess messbar beeinflusste.

## Poster



Aquatische Ökotoxikologie



### P49 - Ein Algentest – 2 Guidelines

Kuhl Katrin<sup>1</sup>, Heika Sobczyk, Eric Bruns

<sup>1</sup>Bayer CropScience AG

katrin.kuhl@bayer.com

Die Durchführung eines Algenversuches unter der Einhaltung der OECD Richtlinie 201 und der OCSPP 850.4500 (US Guideline) kann den Durchführenden vor einige Probleme stellen. Neben unterschiedlichen Temperaturbereichen, Endpunkten und dem Einfluss der analytisch gemessenen Konzentrationen, sind vor allem die Testdauer, das zu verwendende Medium und der Bereich der erlaubten Lichtstärke ein Problem.

Während die OECD TG 201 auf eine 72 stündige Testdauer ausgelegt ist, sind die Lichtstärke und auch die Validitätskriterien der OCSPP 850.4500 auf eine 96 stündige Exposition optimiert. Die erlaubte Lichtstärke in der OECD 201 beträgt 4440 bis 8880 lux während die Lichtstärke bei der OCSPP 850.4500 mit 4300 lux  $\pm$  15 % (3655 - 4945 lux) angegeben wird. Entsprechend resultiert eine Überschneidung lediglich im Bereich von 4440 bis 4945 lux.

Zudem wird das europäische Standard-OECD-Medium in der amerikanischen Guideline nicht beschrieben, sondern auf das AAP Medium verwiesen.

Um zu untersuchen ob eine Durchführung von Algenstudien möglich ist die beiden Richtlinien entspricht, wurden Versuche mit *Pseudokirchneriella subcapitata* bei unterschiedlichen Lichtstärken (Bereich von 4000 bis 20000 lux) und unter Verwendung beider Medien durchgeführt und hinsichtlich der Einhaltung der vorgegebenen Validitätskriterien nach 72 und 96 Stunden ausgewertet. Die Ergebnisse zeigen, dass, betrachtet man nach einer Exposition von 72 Stunden die Validitätskriterien der OECD und nach 96 Stunden die Kriterien der OCSPP, bei allen getesteten Lichtstärken in beiden Medien die Validitätskriterien eingehalten werden können.

Zudem wurden Referenzversuche mit Kaliumdichromat durchgeführt um die Empfindlichkeit der Algen bei zwei verschiedenen Lichtstärken und Medium zu vergleichen. Die Versuche mit der Referenzsubstanz belegen eine sehr gute Vergleichbarkeit der auf den Wachstumsraten basierenden bei den verwendeten Lichtstärken, Medien sowie den unterschiedlichen Expositionsdauern.

**P50 - Impact of Silver Nanoparticles on Heterotrophic Microbial Communities from Activated Sludge**

Bunge Michael<sup>1</sup>, Michael Schlüter, Mika Kähkönen, Stefanie P. Glaeser

<sup>1</sup>Universität Giessen

michael.bunge@agrar.uni-giessen.de

The extensive use of engineered metal nanoparticles with antimicrobial properties (e.g., Ag, Zn, Cu, Ce, Ni) and their increased release into the environment has raised major concerns, due to unexplored (eco)toxicological effects and inadequate testing methods. Samples were taken from activated sludge of a municipal wastewater treatment plant (Giessen, Germany) and suspensions in aqueous buffer solutions were spiked with commercially available Ag(0) nanoparticles. Size distribution of the suspended Ag(0) nanoparticles was determined by Nanoparticle Tracking Analysis and revealed an average particle size of 31 nm ( $D_{90} < 45$  nm). Adverse effects on microorganisms were monitored using an automated assay in 96-well microtiter plates, which allowed simultaneous cultivation and real-time analysis of nanoparticle-mediated growth inhibition. Concentrations of 0.05% (w/v) revealed complete and irreversible growth repression. Ag(0) concentrations of  $\geq 0.002\%$  resulted in partial inhibition correlated with extended lag-phases and reduced optical density in the plateau phase. DGGE fingerprinting of amplified 16S rDNA fragments was used to follow the temporal dynamics of the community structure in the presence of different Ag(0) nanoparticle concentrations. DGGE patterns were clearly different in the range from 0.005% to 0.01% Ag(0). Hydrolytic enzyme activities involved in the cycling of carbon, nitrogen, phosphorus and sulfur were analyzed using 4-methylumbelliferyl (MUF)-conjugated model compounds and kinetic fluorescence measurements. Compared to controls without silver treatment, reduced activities with MUF-conjugated substrates could be measured for  $\alpha$ -glucosidase,  $\beta$ -glucosidase, N-acetylglucosaminidase, sulphatase and phosphomonoesterase, in part already at silver concentrations  $\leq 0.005\%$ . Although the results cannot exclude harmful impacts on further key groups of the waste water treatment process, maybe already at environmentally relevant concentrations, our results indicate clear growth inhibition of heterotrophic microbial communities only at elevated Ag(0) nanoparticle concentrations. In contrast, influence on functional parameters (i.e., enzyme activities) and shifts of the microbial community structure were yet observed at lower Ag(0) nanoparticle concentrations. This implies the need of a detailed assessment of metal nanoparticles in terms of their fate and transport, and the potential adverse effects on microbes of environmental importance.



### **P51 - Toxizität des Antibiotikums Clindamycin und seines Metaboliten Clindamycinsulfoxid gegenüber aquatischen Organismen**

Maletzki Dirk<sup>1</sup>, Schudoma D.<sup>2</sup>, Baumann M.<sup>3</sup>, Weiß K.<sup>3</sup>, Schüssler W.<sup>3</sup>, Kopf W.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Umweltbundesamt, Ökotoxikologielabor

<sup>2</sup>UBA Berlin

<sup>3</sup>LfU Augsburg

dirk.maletzki@uba.de

Ein hoher Prozentsatz der Antibiotika, die vom Menschen eingenommen werden, gelangen unverändert oder metabolisiert in das Abwasser. In Kläranlagen werden diese Stoffe oft nur geringfügig abgebaut und werden in nicht unerheblichen Mengen in Oberflächengewässer eingetragen. Aufgrund ihrer biologischen Aktivität müssen sie als potenziell umweltrelevant eingestuft werden.

Das in der Humanmedizin verwendete Lincosamid-Antibiotikum Clindamycin wird in Kläranlagenabläufen sowie Oberflächengewässern (max. 2 µg/l) häufig nachgewiesen. Monitoringdaten zu Clindamycinsulfoxid liegen dagegen nicht vor. Bislang sind noch keine ökotoxikologischen Studien zur Wirkung von Clindamycin und seinen Metaboliten auf aquatische Organismen publiziert.

In der vorliegenden Arbeit wurde die toxische Wirkung von Clindamycin und seinem Metaboliten Clindamycinsulfoxid ermittelt. Dazu wurden Untersuchungen mit Zebrafischen *Danio rerio* (DIN EN ISO 15088-T6), Kleinkrebsen *Daphnia magna* (EN ISO 6341-L40 und OECD 211), aquatischen Makrophyten *Lemna minor* (OECD 221), Grünalgen *Desmodesmus subspicatus* (DIN EN ISO 8692) und Cyanobakterien *Anabaena flos aquae* (OECD 201) durchgeführt.

Anhand der Testergebnisse konnte nachgewiesen werden, dass Cyanobakterien und Grünalgen die empfindlichsten Spezies gegenüber Clindamycin und seinem Metaboliten sind. Das Wachstum der photoautotrophen Organismen wurde durch Clindamycin stärker gehemmt als durch Clindamycinsulfoxid. Cyanobakterien werden aufgrund ihrer Sensitivität gegenüber Antibiotika immer häufiger als bewertungsrelevante Organismen herangezogen. Anhand der vorliegenden Ergebnisse zur Ökotoxizität wurde ein Vorschlag für eine Umweltqualitätsnorm (UQN) für Oberflächengewässer für Clindamycin entsprechend TGD-EQS (Technical guidance for deriving environmental quality standards) abgeleitet und mit aktuellen Messwerten in deutschen Oberflächengewässern verglichen. Der Vergleich ermöglicht eine erste Einschätzung hinsichtlich der Umweltrelevanz von Clindamycin.

## **P52 - 2-Methylfuran: Untersuchung eines potentiellen Biokraftstoffes in Biotests mit *Daphnia magna***

Lehmann Gunnar<sup>1</sup>, Sebastian Heger, Kerstin Bluhm, Thomas-Benjamin Seiler, Andreas Schäffer, Henner Hollert

<sup>1</sup>Institut für Umweltforschung (Biologie V), RWTH Aachen University  
gunnar.lehmann@rwth-aachen.de

Der globale Bedarf an Energie für den Verkehrssektor steigt trotz abnehmender Erdölreserven weiterhin rasant an. Unterstützt durch ein zunehmendes Bewusstsein für die Auswirkungen eines anthropogen verursachten Klimawandels und dem Wunsch die Abhängigkeit von Erdölimporten für den Verkehrssektor zu verringern, hat die staatliche Förderung für die Entwicklung erneuerbarer Energiequellen, beispielsweise Kraftstoffen aus Biomasse, merklich zugenommen. Nach der Erneuerbare-Energien-Richtlinie der EU (2009/28/EG) soll jeder Mitgliedsstaat gewährleisten, dass sein Anteil von Energie aus erneuerbaren Quellen bei allen Verkehrsträgern im Jahr 2020 mindestens 10 % seines Endenergieverbrauchs im Verkehrssektor entspricht. Die Steigerung von Produktionsmengen und die zunehmende Nutzung von Biokraftstoffen erhöhen aber auch das Risiko einer Freisetzung in die Umwelt. Eine zufriedenstellende Abschätzung des Gefährdungspotentials für die Umwelt wird durch einen Mangel an Daten zur ökotoxikologischen Wirksamkeit erschwert. Dabei können ökotoxikologische Biotests dazu dienen, potentielle Umweltrisiken von Biokraftstoffen etwa im Vergleich zu fossilen Referenzkraftstoffen zu erkennen. So können auf Biomasse basierende Kraftstoffe für den Verkehrssektor bereits in frühen Phasen ihrer Entwicklung auf ihr Umweltschädigungspotential untersucht werden.

Da aquatische Ökosysteme aufgrund hoher Sensitivität gegenüber Schadstoffen als besonders gefährdet erachtet werden, soll in dieser Studie beispielhaft der potentielle Biokraftstoff 2-Methylfuran (2-MF) mittels aquatischer Biotests untersucht werden (z.B. akuter Daphnientest nach OECD 202 oder chronischer Daphnientest nach OECD 211). Aufgrund der hohen Volatilität einiger potentieller Biokraftstoffe, wie etwa des untersuchten 2-MF, werden die Biotests umfangreich analytisch (HPLC) begleitet. Dies erlaubt eine Überprüfung der Expositionskonzentration über die Zeit und ermöglicht bei Bedarf eine Modifizierung der Biotests.

Die in dieser Studie gewonnenen Daten erweitern die Datenbasis zur Abschätzung des Gefährdungspotentials auf Biomasse basierender Kraftstoffe und können als Grundlage für Modellierungsansätze genutzt werden. Außerdem können die gewonnenen Erkenntnisse dazu dienen, weitere aquatische Biotestverfahren für die Untersuchung von Biokraftstoffen anzupassen und zu optimieren.

Danksagung: Diese Arbeit wird als Teil des Exzellenzclusters „Maßgeschneiderte Kraftstoffe aus Biomasse“ durch die Exzellenzinitiative des Bundes und der Länder zur Förderung von Wissenschaft und Forschung an deutschen Hochschulen gefördert.

### **P53 - Lösen Repellentien in umwelt-relevanten Konzentrationen Driftverhalten bei Nichtzielarten in Fließgewässern aus?**

Vasters Kerstin<sup>1</sup>, Patrick Fink, Rüdiger Berghahn, Eric von Elert

<sup>1</sup>Zoologisches Institut, Universität zu Köln

ruediger.berghahn@uba.de

Synthetische Repellentien sind Stoffe, die auf Oberflächen – z.B. an Haustieren, auf Kleidungsstücken oder auf der Haut des Menschen - eingesetzt werden, um vor allem Insekten davon abzuhalten, auf ihrem potentiellen Wirt zu landen. Einige dieser Stoffe sind in wirkungsrelevanten Konzentrationen in Oberflächengewässern festgestellt worden und könnten bei Vorliegen eines sogenannten Infochemikalien-Effektes das Verhalten von Nichtzielarten fehlleiten.

In Fließgewässern bedienen sich große Teile der aquatischen Fauna der aktiven Drift, um für sie ungünstige Fließgewässerabschnitte zu verlassen. In einem geeigneten Labortest war zu prüfen, ob die weit gebräuchlichen Insekten-Repellentien DEET (N,N-Diethyl-m-toluaminide) und EBAAP (3-(n-n-butyl-n-acetyl-amino)-propionic acid ethyl ester) Driftverhalten bei den aquatischen Invertebraten *Gammarus pulex* (Crustacea, Amphipoda) and *Cloeon dipterum* (Insecta, Ephemeroptera) auslösen. In diesem Fall könnten Ökosystemfunktionen infolge von Verschiebungen bei der Ressourcen-Nutzung oder der Beuteverfügbarkeit gestört werden. Ferner wären Beeinträchtigungen in der chemischen Wahrnehmung von potentiellen Räubern mit entsprechend negativen Wirkungen für die Populationen der Beutetiere denkbar.

### **P54 - Effekte von Repellentien auf aquatische Nichtzielarten: Vertikalverteilung und Ausweichen vor Räubern bei *Daphnia magna***

Langer Jacqueline<sup>1</sup>, Patrick Fink, Rüdiger Berghahn, Eric von Elert

<sup>1</sup>Zoologisches Institut, Universität zu Köln

[ruediger.berghahn@berlin.de](mailto:ruediger.berghahn@berlin.de)

DEET (Diethyltoluamid, CAS 134-62-3), EBAAP (Ethylbutylacetylaminopropionat, CAS 52304-36-6) und Icaridin (1-(1-Methylpropoxy-carbonyl)-2-(2-hydroxyethyl)-piperidin, CAS 119515-38-7) sind die gebräuchlichsten aktiven Komponenten in Repellentien, die überwiegend gegen Insekten eingesetzt werden. Das Abwaschen nach bestimmungsgemäßem Auftrag auf die menschliche Haut, Kleidungsstücke oder auf Haustiere kann umweltrelevante Konzentrationen dieser Stoffe in Oberflächengewässern zur Folge haben.

Es war zu prüfen, ob der Eintrag dieser Repellentien in das Epilimnion stratifizierter Seen die Nichtzielart *Daphnia magna* (1) in tiefere, für Wachstum und Vermehrung ungünstigere Schichten vertreiben und (2) die chemische Wahrnehmung von potentiellen Räubern beeinträchtigen könnte. Dazu wurde in einem Labortest die Vertikalverteilung der Daphnien in stratifizierten Wassersäulen als Reaktion auf DEET, EBAAP und Icaridin in Konzentrationen zwischen 250 und 50.000 ng/L untersucht.

## P55 - Immuntoxische Effekte zweier Substanzen auf *Daphnia magna*

Vollmar Pia<sup>1</sup>, Lisa Vorberg, Anja Coors

<sup>1</sup>ECT Ökotoxikologie GmbH, Goethe Universität Frankfurt

p.vollmar@ect.de

In ökotoxikologischen Tests mit Vertretern aquatischer Organismen werden vor allem Überleben, Wachstum und Reproduktion als populationsrelevante Endpunkte untersucht. Da in praktisch jedem Ökosystem Organismen mit einer Vielzahl von Pathogenen konfrontiert sind, ist ein intaktes Immunsystem zur Abwehr dieser Krankheitserreger für den Erhalt und die Stabilität von Populationen essentiell. Sogenannte host-resistance-assays, in welchen ein Wirt sowohl mit einem Pathogen als auch mit einer Chemikalie konfrontiert wird, sind bereits für Wirbeltiere etabliert, um eine immuntoxikologische Wirkung dieser Chemikalie eindeutig nachzuweisen. Für wirbellose Organismen, die circa 95% aller Arten ausmachen, sind derzeit keine derartigen host-resistance-assays etabliert. Das Ziel der vorliegenden Studie besteht darin, zur Entwicklung eines host-resistance assays zum Nachweis von immuntoxischen Effekten im wirbellosen Wasserfloh *Daphnia magna* beizutragen. Neben dem bakteriellen Parasiten *Pasteuria ramosa* werden hierbei zwei Substanzen eingesetzt und auf ihre Eignung als Referenzsubstanzen untersucht. Als mögliche Negativ-Referenzsubstanz wird Kaliumdichromat verwendet, welches bereits als Referenzsubstanz in Daphnientests dient und für das keine Hinweise auf immuntoxische Wirkungen vorliegen. Das Medikament Dexamethason ist ein Immunsuppressivum und wird bereits in der Testung von Immuntoxizität bei Wirbeltieren als Positiv-Referenzsubstanz eingesetzt. Zeigt sich dabei auch für *Daphnia magna* eine immunsuppressive Wirkung, könnte Dexamethason auch für Invertebraten als Positiv-Referenzsubstanz genutzt werden. Die Studie ist Teil des Projekts TransRisk (Charakterisierung, Kommunikation und Minimierung von Risiken durch neue Schadstoffe und Krankheitserreger im Wasserkreislauf), welches vom BMBF (Bundesministerium für Bildung und Forschung) unter dem Kennzeichen 02WRS1275F gefördert wird.

### **P56 - Analytik und ökotoxikologische Untersuchung von schwerlöslichen Kosmetikinhaltstoffen - ein Ansatz für eine zuverlässigere Bewertung der Umweltrisiken (Projekt ECOSM)**

*Stibany Felix<sup>1</sup>, K. Rettinger<sup>2</sup>, J. Steber<sup>2</sup>, A. Coors<sup>3</sup>, C. Schulte<sup>4</sup>, H. Hollert<sup>1</sup>, A. Schäffer<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Institut für Umweltforschung - RWTH Aachen*

*<sup>2</sup>Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e. V., Frankfurt am Main*

*<sup>3</sup>ECT Ökotoxikologie GmbH, Flörsheim*

*<sup>4</sup>Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau*

*felix.stibany@bio5.rwth-aachen.de*

Kosmetik- bzw. Körperpflegeprodukte beinhalten einen großen Anteil stark lipophiler Verbindungen, mit einer Wasserlöslichkeit von weit unter 1 mg/L. Aufgrund des hohen Produktionsvolumens und der typischen „rinse-off“-Anwendung, gelangen erhebliche Mengen dieser schwerlöslichen Chemikalien ins Abwasser und somit potentiell in die aquatische Umwelt. Die hydrophoben Eigenschaften der Verbindungen führen zu starker Adsorption an Oberflächen wie Testgefäßen und Organismen. Aus diesem Grund treten in Standardökotoxizitätstests große Schwierigkeiten bei der Aufrechterhaltung konstanter Testkonzentrationen auf; dies kann zu einer falschen Umweltrisikobewertung führen. Ein möglicher Lösungsansatz ist der so genannte „Poorly Solubles Approach“ basierend auf der „ecotoxicological threshold concentration of no concern“ (ETNCAqua) für inerte Stoffe mit narkotischen Wirkmechanismus. Danach sollen Substanzen mit einer Löslichkeit unterhalb dieses Schwellenwertes von 1,9 µg/L voraussichtlich weder akute noch chronische Effekte auf Wasserorganismen aufweisen. Ziel des Projektes ECOSM ist es, Methoden zu entwickeln, um die ETNCAqua-Hypothese zu überprüfen, und eine bessere Umweltrisikobewertung dieser Substanzgruppe zu ermöglichen.

Dodecylbenzol (DDB) wurde als geeignete erste Modellsubstanz ausgewählt. Mit einem berechneten logKow von 8,65 weist die Substanz eine hohe Hydrophobie und somit eine sehr geringe potentielle Wasserlöslichkeit auf.

Ein Verfahren zur chemischen Analyse mittels Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS), welches den Nachweis von DDB Konzentrationen unterhalb des ETNCAqua-Schwellenwertes von 1,9 µg/L ermöglicht, konnte erfolgreich implementiert werden. Mit dieser Methodik konnte die maximale Löslichkeit der Substanz in dest. Wasser, Elendt M4 Daphnienmedium und Algenmedium erfolgreich bestimmt werden.

Ein vielversprechendes Werkzeug ist die Methodik des „Passive Dosing“. Diese ermöglicht eine kontrollierte Freisetzung der Substanz aus einem inerten Reservoir (z.B. Silikon) in das Testmedium bis zu ihrer Löslichkeitsgrenze wobei die kontinuierliche Gleichgewichtseinstellung zwischen Reservoir und Testmedium auftretende Verluste kompensiert. Das „Passive Dosing“ konnte erfolgreich an die Eigenschaften von DDB adaptiert werden; ausreichend stabile Konzentrationen unterhalb des ETNCAqua-Schwellenwertes konnten über den Testzeitraum verschiedener Standardökotoxizitätstests aufrechterhalten werden. Außerdem konnte gezeigt werden, dass die Methodik des „Passive Dosing“ auch für flüssige Substanzen (RT) wie DDB anwendbar ist (bisher vor allem für feste Stoffe gezeigt).

Der nächste Schritt wird die Durchführung von akuten und chronischen ökotoxikologischen Tests mit Organismen verschiedener Trophieebenen sein. Standardtests nach OECD (Algen, Daphnien, Fischei) sollen an die Methodik des „Passive Dosing“ adaptiert werden, um den „Poorly Solubles Approach“ und die „ETNCAqua-Hypothese“ zu überprüfen.

### **P57 - Assessment of neurotoxic effects on different biological levels in zebrafish embryos and larvae**

*Graf Katharina<sup>1</sup>, Di Paolo Carolina, Fenske Martina, Legradi Jessica, Werner Inge, Hollert Henner, Seiler Thomas-Benjamin*  
*<sup>1</sup>RWTH Aachen University*  
*katharina.graf@rwth-aachen.de*

The assessment of neurotoxicity is a challenge for the characterization of environmentally hazardous substances. The number of neurotoxic pollutants is increasing, and their modes-of-action and toxicity pathways are often not fully understood. Therefore, new testing strategies are needed to screen for neurotoxicity, and to contribute to the understanding of the involved mechanisms and effects on different biological levels. Zebrafish embryos and larvae appear as well-suited model organisms for cost-effective and reliable neurotoxicity testing, allowing assessment of effects at different biological levels. They can provide information on molecular pathways, the effects on cells and organs, and on the whole organism.

In this study, a multi-level approach is proposed to elucidate neurotoxicity using early life stages of zebrafish, by evaluating effects from the molecular-cellular to the behavioural level.

Two nerve action pesticides, an organophosphate pesticide (acetylcholinesterase inhibiting compound); and a pyrethoid (voltage-gated sodium channel blocker), were selected as model compounds. Both chemicals are widely used in agriculture and pest control and are now classified contaminants of concern, e.g. by the European Water Framework Directive. Due to the literature available on their suspected modes-of-action and neurotoxic effects, they are considered to be relevant compounds for establishing adverse outcome pathways.

Range finding experiments with zebrafish until 120hpf determined lethal and morphological-effect concentration values. From the results, concentrations not causing lethality or evident morphological deformations were derived for further testing. In these experiments, behavioural endpoints indicate effects on the organism level; while effects on the molecular and cellular levels are evaluated in embryos and larvae of the transgenic line Tg(gfap:GFP)mi2001, which expresses green fluorescent protein in glial cells. In a further step, we aimed at interpreting correlations between different endpoints. The outcomes of this study improve the understanding of the mechanisms involved in neurotoxicity caused by the compounds applied, and furthermore to contribute to the establishment of adverse outcome pathways involved in neurotoxicity.

This project is funded by the Marie Curie ITN EDA-EMERGE.

## **P58 - Assessment of the toxicogenomic potential of complex industrial wastewater effluents in zebrafish using RNA sequence-by-synthesis technology and qPCR**

*Nüßer Leonie<sup>1</sup>, Christine Hug, Werner Brack, Moritz Sievers, Markus Hecker, Steve Wiseman, Sarah Patterson, Jenna Zee, Thomas-Benjamin Seiler, Henner Hollert*

*<sup>1</sup>Institute for Environmental Research, RWTH Aachen University*

*leonie.nuesser@rwth-aachen.de*

Effluents from wastewater treatment plants represent a major source for discharge of pollutants of anthropogenic origin into the environment. The aim of this study was to characterize the potential toxicity of effluents from the municipal treatment plant Bitterfeld-Wolfen, which treats wastewater of 18 communities and the Bitterfeld-Wolfen chemical park. The treatment plant is located in Bitterfeld-Wolfen near Leipzig and discards its effluents into the riverine Mulde. A water sample of the effluent was extracted by solid phase extraction and investigated for acute and mechanism specific toxicity in earlier studies. Genotoxicity, cytotoxicity, dioxin-like activity and estrogenic potential was detected in vitro. For the present study, the sample showing the highest mutagenic potential in the Ames Fluctuation assay was selected for investigation of molecular and cellular responses in embryos of the zebrafish (*Danio rerio*) and thus detecting the toxicity potential of the sample in vivo. RNAseq was used to quantify changes in gene expression across the entire transcriptome of embryos of *Danio rerio* exposed to the effluent extract for 120 h. Approximately 10% of the transcriptome of zebrafish larvae exposed to the wastewater effluent extract was significantly up- or down-regulated by at least 2-fold. The profile of gene expression supports effect data for this sample or samples from the same site in earlier studies. Up-regulation of the tumor protein p53 gene (4.1 fold-change relative to solvent control) and the suppression of tumorigenicity 14 gene (3.5 fold-change relative to solvent control) indicates genotoxic potential of the sample. The marked induction of Ah-R mediated CYP1s corresponds with earlier studies where samples from the same site induced dioxin-like activity in vitro.

Further evaluation including a relationship/correlational analysis of sublethal effects and gene expression data was performed to identify specific toxicity pathways that could lead to biological relevant effects in fish. Based on whole transcriptome results a set of genes was selected for quantification of gene expression by use of quantitative real time PCR (qPCR) to validate and confirm the hypotheses that were generated based on the initial RNAseq for embryos exposed to three concentrations (10-, 5- and 1-fold concentration factor) of effluent.



### **P59 - Protein Interactions in the Signaling Cascade of the Arylhydrocarbon-Receptor in Embryonic Zebrafish (*Danio rerio*)**

Ladermann Kim<sup>1</sup>, Henriette Alert, Henner Hollert, Steffen Keiter

<sup>1</sup>RWTH Aachen

[kim.ladermann@googlemail.com](mailto:kim.ladermann@googlemail.com)

Over the last decades the zebrafish (*Danio rerio*) has become an important model organism for several different scientific research areas, especially for chemical assessment in ecotoxicology. With regard to the REACH regulation there is a need to reduce, refine and replace animal testing. To comply with these requirements the use of zebrafish embryos has been proposed as an alternative. Consequently, cell cultures of the zebrafish represents the logical next step to reduce animal testing. The aim of the present study was to verify the validity of these two approaches as alternatives to adult fish. Moreover, in this context it is important to gain more detailed knowledge of chemical substances on molecular pathways.

The cellular arylhydrocarbon-receptor (AhR) is one of the major agonist for many xenobiotics and initiates a signaling cascade. This leads to metabolization and elimination of potentially toxic chemicals. Since they are comparable in structure there are a lot of ligands like PAH, PCB, PCDD and PCDF which bind to the AhR. The transcription of the AhR gene battery (phase I enzymes like Cyp1a, phase II enzymes like glutathione S-transferase and the AhR repressor (AhRR)) can initiate the activation or deactivation of these substances.

Since PCB 126 is found in the environment in high concentrations and it represents a strong ligand of the AhR, the impact of PCB 126 on the signaling cascade is examined in embryonic zebrafish. Over 120 hpf (hours past fertilization) every 12 hours samples will be taken. In this context the hatching rate in the presence of PCB 126 will be investigated, too. PCB 126 will also be applied to zebrafish liver cell cultures (ZF-L culture) over 48 hours. To determine the mRNA of the proteins involved in the AhR signaling cascade (AIP, Cyp1a, Cyp1b, ARNT, AhRR, Hsp90) quantitative real-time polymerase chain reaction (RT-PCR) is used. The results of the fishembryos are compared to the results of the ZF-L culture.

The project is supported by the Deutsche Bundesstiftung Umwelt DBU.

## **P60 - Effect-directed analysis of dioxin-like activities in the sediments of Yangtze River**

Yan Yan<sup>1</sup>, Hongxia Xiao<sup>1</sup>, Tilman Floehr<sup>1</sup>, Henner Hollert<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Institute for Environmental Research, RWTH Aachen University

<sup>2</sup>College of Resources and Environmental Science, Chongqing University, China

Yan.Yan1@rwth-aachen.de

The Yangtze River is the longest river in Asia and one of the most important river for China. The construction of Three Gorges Reservoir (TGR) in the Yangtze River is a huge challenge for the ecotoxicological research since huge amounts of pollutants entered the TGR water bodies through point and non-point sources (Holbach et al. 2012).

Effect-directed analysis (EDA) - combining bioassay, fractionation and chemical analysis - has shown to be a powerful tool for key toxicant identification in complex environmental samples. To evaluate and assess the sediment quality of the Three Gorges Reservoir (TGR) in the Yangtze River, sediment extracts at four 'hot spots' were investigated. The dioxin-like activities was evaluated for the determination of AhR agonist mediated activity in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) liver cells (RTL-W1) of sediment samples and fractions. An automated fractionation procedure was performed on three coupled normal phase HPLC-columns separating compounds according to their polarity, planarity and numbers of aromatic carbon (Luebcke-von Varel et al. 2008).

Eighteen fractions of each sample were gained and were characterized by a range of compounds via bioassay and chemical analysis. The dioxin like activity of the extract can be mostly explained by the EROD activity of their fractions by comparison of the sum of Bio-TEQs of the 18 fractions with the crude extracts.

Fractions show strongly different dioxin-like activity evaluated by Bio-TEQs, while the fractions containing polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) with four to six aromatic rings were identified as priority fractions. Comparison of the measured Bio-TEQs of the F9 and F10 fractions (bio-active fractions) and the calculated Chem-TEQs can explain 10-44% of the dioxin-like-activities by PAHs like Benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, Benzo(a)pyrene ect on. Further research is required to investigate unknown compounds or the chemicals with low concentration in the samples which indicates remarkable dioxin-like-activities.

### **P61 - The value of cell based bioassays for the evaluation of mutagenic compounds in EDA**

*Müller Yvonne<sup>1</sup>, Carolina Di Paolo, Beat Thalmann, Werner Brack, Henner Hollert, Thomas-Benjamin Seiler*

*<sup>1</sup>RWTH Aachen University*

*yvonne.mueller@rwth-aachen.de*

Mutagenicity assessment is a very important step in the evaluation of the toxic potential of chemicals and environmental samples. Mutagenic compounds occurring in drinking water and aquatic systems represent a hazard for humans and for the organisms that inhabit these environments. Recently, Effect Directed Analysis (EDA) has also identified mutagenicity bioassays as important tools to identify unknown environmental mutagens. Currently, different bioassays are available to measure and assess mutagenicity. Among established methods, the micronucleus test is considered to be a robust method that has been previously applied in vitro and in vivo. However it is a work-intensive and time-consuming method reducing its applicability in EDA. Furthermore the p53-CALUX assay is a recent promising tool, presenting advantages of similar cell-based assays having a great potential for high-throughput screening. Additionally, it can provide information of metabolic (de-)activation through incubation with S9-mix.

Aiming to evaluate the value of these bioassays for mutagenicity assessment in EDA, the present work investigated the application of the p53-CALUX and the micronucleus assay with zebrafish ZF-L cell line (zebrafish liver tissue) to evaluate the mutagenicity following exposure to single compounds and mixtures. For that, the micronucleus test method was adapted to the cell line, by determining the time for cell attachment and cell doubling to set the start and duration of the exposure period. By the end of exposure, the cells were fixed without a subsequent growth period resulting in a test duration of 3-4 days. For the exposure tests, known mutagenic compounds were selected, including emerging pollutants as 3-nitrobenzanthrone and 1-nitropyrene (clastogenic mutagens occurring in diesel exhaust); the positive controls of the micronucleus assay (4-nitroquinoline 1-oxide and cyclophosphamide) and of the p53-CALUX (actinomycin D and cyclophosphamide). Results from the exposures to single compounds are compared to those from mixtures; and results from the p53-CALUX and the micronucleus test are compared for sensitivity and specificity. Furthermore, the potential for further application in EDA is discussed. As an outcome, this work contributes to the development of a mutagenicity testing strategy for the assessment of samples and fractions in EDA.

This project is funded by the Marie Curie ITN EDA-EMERGE.

# Poster

 Freilandsession



### **P62 - Altersabhängige Anfälligkeit von Honigbienen-Larven, *Apis mellifera* L. auf Dimethoat und Fenoxycarb im Labor und im Bienenvolk**

Bing Thomas<sup>1</sup>, R.-A. Düring, K. P. Ebke

<sup>1</sup>Justus-Liebig-Universität Gießen

tbing@web.de

#### Einleitung

Durch eine Reihe von Stressfaktoren wird das Überleben der Honigbienen (*Apis mellifera* L.) bedroht. Im besonderen Fokus sind Pflanzenschutzmittel, die häufig nur einen geringen Effekt auf adulte Bienen haben, aber einen hohen Effekt auf die Bienenbrut. Ein wichtiger Endpunkt zur Beurteilung bei Brutfütterungsstudien an Bienenvölkern ist die Brutabbruchsrate. Sie gibt an, wie groß der Anteil der nicht erfolgreich entwickelten Brutzellen ist. Die letzte Dekade zeigte eine hohe Varianz in der Brutabbruchsrate bei einigen Studien, was die Beurteilung der Effekte erschwerte. Es wird vermutet, dass diese Varianz nicht nur durch volksspezifische Aspekte, sondern auch durch eine altersabhängige Anfälligkeit der Larven zu Pflanzenschutzmitteln verursacht werden könnte. Deswegen war das Ziel der Studie altersabhängige Effekte von Pflanzenschutzmitteln bei Honigbienen Larven im Labor und unter Freilandbedingungen zu untersuchen.

#### Methoden

Beim Larventest wurden alle fünf Larvenstadien getestet. Dimethoat oder Fenoxycarb wurde einmalig in das Futter gemischt und den Larven gefüttert. Der Endpunkt war die Mortalität nach 48 Stunden. Bei der Oomenstudie (Brutfütterungsstudie) wurde Fenoxycarb in Saccharoselösung gelöst. Jedem Volk wurde 1 L dieser Lösung in den entsprechenden Konzentrationen (0,38 g a.i./L und 0,76 g a.i./L) gefüttert. Wichtig für diesen Test ist die digitale Brutauswertung mit dem Endpunkt Brutabbruchsrate.

#### Ergebnisse

Beim Larventest gab es 48 Stunden nach der Applikation mit Fenoxycarb deutliche Unterschiede in der Mortalität zwischen den Gruppen L1-L5. Die Mortalität sank mit steigendem Alter. Bei Dimethoat gab es 48 Stunden nach der Applikation keine Unterschiede zwischen den Gruppen L1-L5 und auch keinen altersabhängigen Trend. Bei der Oomenstudie gab es in der Behandlungsgruppe II (0,76 g Fenoxycarb/ L) einen deutlichen altersabhängigen Trend, die Brutabbruchsrate stieg mit steigender Entwicklungsstufe.

#### Diskussion und Ausblick

Interessanter Weise sind die Effekte in der Oomenstudie entgegen der Erwartungen. Die scheinbaren steigenden Empfindlichkeiten mit steigender Entwicklungsstufe könnten sich durch biologisch bedingte, unterschiedliche Expositionen erklären. Junge Larven werden ausschließlich mit reinem Futtersaft gefüttert. Erst etwa die 4 Tage alten Larven erhalten zusätzlich zum Futtersaft Pollen und Nektar, der im Vergleich zum Futtersaft höher kontaminiert sein dürfte. Eine genaue Altersbestimmung könnte helfen die Varianz der Brutabbruchsrate für zukünftige Studien mit digitaler Brutauswertung zu verringern.

## **P63 - Risikoabschätzung: Vergleich der Sensitivität von Wildbienen mit der Honigbiene (*Apis mellifera*)**

Franke Lea<sup>1</sup>, Christina Rehberg, Peter Stahlschmidt, Carsten A. Brühl

<sup>1</sup>Institut für Umweltwissenschaften, Universität Koblenz-Landau

fran7027@uni-landau.de

Der weltweite Rückgang von Bestäuberarten in den letzten Jahrzehnten gibt Anlass zur Besorgnis. Nahrungsmangel durch Monokulturen, Zerstörung von Habitat, Parasiten und auch der Einsatz von Pestiziden sind wahrscheinliche Ursachen [1]. Aus gegebenem Anlass hat die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit EFSA vor kurzem einen neuen Leitfaden für die Gefährdungsbeurteilung von Pestiziden für Bienen herausgegeben [2]. Darin wird ein Faktor 10 vorgegeben, um Unterschiede in der Sensitivität zwischen Honigbienen und Wildbienen abzudecken. Dieser Faktor ist Ergebnis einer Metaanalyse, die Endpunkte aus akuten Toxizitätsstudien mit Wildbienen mit Endpunkten aus Studien mit Honigbienen verglichen hat [3]. In dieser Studie wurden jedoch hauptsächlich nicht-europäische Arten untersucht. Da es nur sehr wenige Daten zu europäischen Wildbienenarten gibt, ist unklar, ob dieser Faktor Wildbienenarten in Europa ausreichend schützt. Außerdem wird vorgeschlagen, im Zulassungsverfahren von Pestiziden zusätzlich zu Honigbienen-Tests auch Toxizitätstests mit Hummeln und einer großen Solitärbiene (*Osmia cornuta* oder *bicornis*) durchzuführen. Aus diesem Grunde wurde eine Laborstudie durchgeführt, in der Kontakt-LC50-Werte für Wildbienenarten verschiedener Größen und Gewichts, die in Rheinland-Pfalz gefangen wurden, ermittelt wurden. Diese Werte wurden mit Honigbienen, Hummeln und *Osmia* sp. verglichen, um die Sensitivität und Eignung der jeweiligen Arten als Modellorganismus zu beurteilen. Zudem wurde untersucht, inwiefern Faktoren wie Größe und Gewicht mit der Empfindlichkeit gegenüber Dimethoat zusammenhängen. Die Hypothese, dass kleinere, leichtere Arten sensibler gegenüber Pestiziden sind wurde überprüft.

### Quellen:

1. Calderone, N.W., Insect pollinated crops, insect pollinators and US agriculture: Trend analysis of aggregate data for the period 1992–2009. PLoS one, 2012. 7(5): p. e37235.
2. EFSA, Guidance on the risk assessment of plant protection products on bees (*Apis mellifera*, *Bombus* spp. and solitary bees). in EFSA Journal, E.F.S. Authority, Editor. 2013. p. 266 pp.
3. Arena, M. and F. Sgolastra, A meta-analysis comparing the sensitivity of bees to pesticides. Ecotoxicology, 2014: p. 1-11.

### **P64 - Bewertung der Effektivität weiterführender Abwasserbehandlungsmaßnahmen mittels ausgewählter biologischer Testverfahren**

Stöbel Claudia<sup>1</sup>, Sabrina Giebner, Matthias Oetken, Jörg Oehlmann

<sup>1</sup>Abteilung Aquatische Ökotoxikologie, Goethe-Universität Frankfurt am Main  
claudia.stoessel@gmx.de

Fließgewässer können durch den Eintrag von Schadstoffen erheblichen Belastungen ausgesetzt sein, die zu Veränderungen im Ökosystem führen können. Kommunale und industrielle Abwässer stellen neben dem Oberflächenabfluss von landwirtschaftlich genutzten Flächen die bedeutendsten Eintragspfade von Schadstoffen in Oberflächengewässer dar. Im Rahmen des vom BMBF geförderten Projekts SchussenAktivplus wurden die Bodenseezuflüsse Schussen und Argen sowie zwei in die Schussen einleitende Kläranlagen untersucht. An den Kläranlagen installierte weitergehende Abwasserbehandlungsverfahren, wie Ozonierung, Sand- und Aktivkohlefiltration, wurden im Projekt im Vergleich zur konventionellen Reinigung charakterisiert.

Ziel der eigenen Untersuchungen im Projekt war es, mittels einer Kombination aus In-situ- und Labor-Wirktests die Effektivität der weiterführenden Abwasserbehandlungsverfahren zu bewerten. Für die Biotesting im Labor wurden 24 Stunden-Mischproben aus den Kläranlagen untersucht, aus den beiden Oberflächengewässern standen Wasser- und Sedimentproben zur Verfügung. Zur Erfassung toxischer und endokriner Potentiale wurden als In-vivo-Testverfahren der Reproduktionstest mit der Zwergdeckelschnecke *Potamopyrgus antipodarum* (gemäß OECD-Richtlinienvorschlag) sowie ein chronischer Test mit dem Bachflohkrebs *Gammarus fossarum* durchgeführt. Parallel wurden die Proben mit In-vitro-Assays auf ihre endokrine Aktivität analysiert. In der In-situ-Studie wurden über einen Zeitraum von vier Wochen die beiden auch im Labor eingesetzten Testorganismen *P. antipodarum* und *G. fossarum* direkt gegenüber den unterschiedlich behandelten Abwässern sowie im Gewässer ober- und unterhalb der Kläranlageneinleitung exponiert. Effekte auf die Endpunkte Reproduktion und Mortalität standen im Vordergrund der Untersuchungen. Ausgewählte Ergebnisse der Studie sollen präsentiert werden.

Danksagung – Die Autoren danken dem BMBF für die finanzielle Förderung im Rahmens des Projekts SchussenAktivplus (Förderkennzeichen 02WRS1281J).

## **P65 - Bewertung der Effektivität verschiedener Abwasserreinigungsstufen im Bodensee-Einzugsgebiet durch In-vivo- und In-vitro-Testverfahren**

Straskraba Susanne<sup>1</sup>, Sabrina Giebner, Jörg Oehlmann, Matthias Oetken, Martin Wagner

<sup>1</sup>Goethe-Universität Frankfurt am Main

s.straskraba@gmx.de

Durch kommunale und industrielle Abwässer gelangen anthropogene Spurenstoffe in die Oberflächengewässer. Diese können negative Auswirkungen auf einzelne Arten bis hin zum gesamten Ökosystem haben. Chemische Substanzen können in konventionellen Kläranlagen bislang nur unzureichend abgebaut werden. Die Nachrüstung der Kläranlagen mit Aktivkohle-, Ozon- und Sandfilteranlagen in unterschiedlichen Kombinationen verspricht eine effektivere Eliminierung dieser Stoffe.

Um die unterschiedlichen Abwasserreinigungsstufen vergleichen zu können, wurden im Rahmen des BMFG-geförderten Projekts SchussenAktivplus Wasserproben in drei Kläranlagen nahe dem Bodenseezufluss Schussen entnommen. Die Schussen besitzt unter den baden-württembergischen Zuflüssen zum Bodensee das größte Einzugsgebiet und ist stark mit Mikroverunreinigungen belastet. Es wurden Abwässer der Kläranlagen beprobt, die mit unterschiedlichen Reinigungstechniken in verschiedenen Kombinationen behandelt wurden. Um die Auswirkungen des geklärten Abwassers in der Umwelt bzw. im Flussökosystem bewerten zu können, wurden an vier Freilandprobestellen aus der Schussen sowie einer Probestelle aus dem Referenzfluss Argen Wasser und Sedimente entnommen.

Endokrine und (reproduktions-)toxische Wirkungen der Wasserproben wurden in vitro mit verschiedenen rekombinanten Hefe-Reporterassays (YES, YAS, YAES, YAAS) und in vivo mit Reproduktionstests mit der Neuseeländischen Zwergdeckelschnecke (*Potamopyrgus antipodarum*) sowie dem Glanzwurm (*Lumbriculus variegatus*) untersucht. Die Phytotoxizität der Proben wurde mit der Wasserlinse (*Lemna minor*) getestet. Dioxinähnliche Potentiale wurden ebenfalls mit einem rekombinanten Hefe-Reporterassay (YDS) geprüft. Mutagene Wirkungen wurden mit dem Ames-Test nachgewiesen.

Erste Versuchsergebnisse zeigen sowohl estrogene als auch androgene Potentiale in den verschiedenen Abwasserproben. Alle Abwasserproben hatten zudem einen reproduktions-senkenden Effekt auf *P. antipodarum*.

Durch den Vergleich der Ergebnisse der In-vivo- und In-vitro-Tests sollen letztendlich Aussagen darüber getroffen werden, ob endokrine und toxische Potentiale in den Abwasserproben nachweisbar sind und welche Auswirkungen dies auf das Flussökosystem haben könnten. Des Weiteren kann bewertet werden, welche Kombination von Abwasserreinigungsstufen anthropogene Spurenstoffe am effektivsten eliminieren.

Danksagung – Die Autoren danken dem BMBF für die finanzielle Förderung im Rahmens des Projekts SchussenAktivplus (Förderkennzeichen 02WRS1281J).



### **P66 - Einfluss unterschiedlicher Futtermengen auf die Reproduktion von *Potamopyrgus antipodarum* unter chronischer Schadstoff-Exposition**

Brettschneider Denise<sup>1</sup>, Geiß Cornelia, Ruppert Katharina und Oehlmann Jörg

<sup>1</sup>Aquatische Ökotoxikologie, Goethe Universität, Frankfurt am Main

D.Brettschneider@stud.uni-frankfurt.de

In den letzten Jahrzehnten hat die Zahl organischer und anorganischer Schadstoffe in der Umwelt durch anthropogene Einflüsse stetig zugenommen. Obwohl Mollusken, unter anderem wegen ihrer limitierten Fähigkeit zur Schadstoffmetabolisierung und -exkretion, besonders sensitiv auf Endokrine Disruptoren (ED) reagieren, sind bisher keine Standardtests mit Vertretern dieses artenreichen Taxons für die Chemikalienprüfung etabliert. Aus diesem Grund wurden vom Umweltbundesamt zwei Projekte zur Validierung eines Mollusken Reproduktionstest (ValMolRepro – FKZ 3708 61402 und 3711 65417) gefördert. In einem Detailed Review Paper der OECD[1] werden ein mögliches Testdesign sowie verschiedene Modellorganismen vorgestellt. Zu den vorgeschlagenen Modellorganismen zählt u.a. die Neuseeländische Zwergdeckelschnecke *Potamopyrgus antipodarum*, mit der eine standardisierte Prüfrichtlinie entwickelt werden soll. Für die weitere Optimierung des Testdesigns wurde in der vorzustellenden Studie ein möglicher Einfluss verschiedener Futtermengen auf die Reproduktion der Schnecken unter Substanzexposition untersucht. Dazu wurden Cadmium (Cd) als reproduktionstoxische Substanz sowie Triclocarban (TCC) als potentiell reproduktionssteigernde Chemikalie ausgewählt. Mit diesen werden jeweils drei vierwöchige Reproduktionstests mit *P. antipodarum* unter chronischer Exposition in fünf aufsteigenden Konzentrationen (Cd: 1,56 – 25,0 µg/L; TCC: 0,10 – 10,0 µg/L) durchgeführt, bei denen ein Viertel der üblichen Futterdosis, die volle sowie die doppelte Futterdosis getestet werden. Mit Hilfe dieser Tests soll untersucht werden, ob ein verändertes Nahrungsangebot Substanzeffekte maskieren kann. Der Posterbeitrag stellt die Ergebnisse vor und diskutiert deren Relevanz für das zu entwickelnde Testdesign.

Quellen:

[1] OECD (2010): Detailed review paper on molluscs life-cycle toxicity testing. Series on Testing and Assessment, no. 121. ENV/JM/MONO(2010)9, Paris, France.

Danksagung – Die Autoren danken dem UBA für die Finanzierung (FKZ 3708 61402 und 3711 65417).

## P67 - Entwicklung eines Full Life-Cycle Tests mit *Potamopyrgus antipodarum*

Gakenheimer Verena<sup>1</sup>, Cornelia Geiß, Katharina Ruppert und Jörg Oehlmann

<sup>1</sup>Abteilung Aquatische Ökotoxikologie, Johann Wolfgang Goethe-Universität

v.gakenheimer@stud.uni-frankfurt.de

Vom Menschen produzierte und in die Umwelt eingebrachte chemische Substanzen können bei ausreichend hohen Konzentrationen aquatische Ökosysteme belasten. Um abschätzen zu können, welche Auswirkungen (z.B. erhöhte Mortalität, verminderte Nachkommenzahl etc.) dies auf Organismen hat, werden standardisierte Biotests durchgeführt. Oft wird hier eine Art als Stellvertreter für eine taxonomische Gruppe getestet. Zu den großen Taxa im Tierreich zählen die Mollusken, sie sind nach den Arthropoden das zweitgrößte Taxon der Tierwelt. Viele Vertreter sind sehr ortstreu, spiegeln also die Belastung in ihrem Habitat gut wider. In zahlreichen Studien konnte gezeigt werden, dass verschiedene Molluskenarten vor allem gegenüber Endokrinen Disruptoren sensitiv sind. Dennoch sind Mollusken in der standardisierten Chemikaliientestung bis dato nicht repräsentativ vertreten. Ein OECD-Richtlinienentwurf für einen Reproduktionstest mit der Neuseeländischen Zwergdeckelschnecke *Potamopyrgus antipodarum* wird derzeit im Rahmen des vom Umweltbundesamt geförderten Projekts ValMolRepro (FKZ 370861402 und 371165417) erarbeitet.

Mit dem Reproduktionstest können allerdings nur die Auswirkungen von Substanzen auf Adulttiere untersucht werden. Endpunkte sind hierbei die Mortalität sowie die Anzahl der Embryonen in der Bruttasche der Schnecken. Wie sich eine Schadstoffexposition auf jüngere Lebensstadien dieser Art auswirkt, wurde in bisherigen Studien nicht berücksichtigt. Dieser Studie vorangegangene Untersuchungen zeigten aber eine deutlich höhere Sensitivität der Jungtiere im Vergleich zu den Adulttieren. Auch in einem „Detailed Review Paper on Molluscs Life-Cycle Toxicity Testing“ der OECD[1] wird darauf hingewiesen, dass die Ausdehnung des Reproduktionstests zu einem Full Life-Cycle Test untersucht werden soll. Aus diesen Gründen soll ein Full Life-Cycle Test mit *Potamopyrgus antipodarum* entwickelt werden. Endpunkte sollen Mortalität, Wachstum und am Ende des Tests die Embryonenzahl sein. Die Ergebnisse dieser Testentwicklung werden auf dem Poster präsentiert und diskutiert.

Quellen:

[1] OECD. 2010. Detailed review paper on molluscs life-cycle toxicity testing. Series on Testing and Assessment, no. 121. ENV/JM/MONO(2010)9, Paris, France.

Danksagung– Die Autoren danken dem UBA für die finanzielle Förderung (FKZ 370861402 und 371165417).

### **P68 - Wer hört uns überhaupt zu? Aktuelle Aktivitäten innerhalb SETAC Europe zur Stärkung der Wissenschaftskommunikation**

*Seiler Thomas-Benjamin<sup>1</sup>, Henner Hollert, Ursula Klaschka, Katharina Tarnacki*

*<sup>1</sup>Institut für Umweltforschung, RWTH Aachen University*

*seiler@bio5.rwth-aachen.de*

Viele Umweltwissenschaftler motiviert ihr Anliegen, einen Beitrag zum Schutz der Umwelt zu leisten. Dieser Beitrag kann aber nur gelingen, wenn die Forschungsergebnisse Zuhörer außerhalb des Fachpublikums erreichen, z.B. Politiker, Vertreter der Medien oder die Öffentlichkeit. Zahlreiche Foren auf der SETAC Europe Konferenz in Basel vom 11. bis 15.5.14 beschäftigten sich mit Kanälen und Form der Informationsweitergabe. Dabei wurden verschiedene Themen (z.B. Ökobilanzierung), verschiedene Zielgruppen (z.B. Studierende) und verschiedene Methoden (z.B. Science Slam) vorgestellt. In einer speziellen Session zum Thema „Research on communication and communication of research – pinpointing the best practice to improve our outreach“ stellten Kommunikations- und Umweltwissenschaftler ihre Ergebnisse und Erkenntnisse vor. Für die weitere Stärkung der Wissenschaftskommunikation innerhalb SETAC Europe ist geplant, eine Advisory Group zu beantragen, die die Thematik strukturiert, Defizite identifiziert und geeignete Lösungen entwickelt, um Umweltwissenschaftler hinsichtlich Wissenschaftskommunikation zu schulen und bei der Auswahl und Anwendung geeigneter Methoden zu unterstützen.

Das Poster gibt einen Überblick über den aktuellen Stand der Aktivitäten zu diesem Thema innerhalb SETAC Europe und über die weiteren Planungen. Alle SETAC GLB/GDCh Mitglieder werden eingeladen, sich in diesen neuen Arbeitsprozess einzubringen und von den Ergebnissen zu profitieren.

**Folgende Poster werden in Gießen und in Homberg ausgestellt:**

**Wer hört uns überhaupt zu? Aktuelle Aktivitäten innerhalb SETAC Europe zur Stärkung der Wissenschaftskommunikation**

*Seiler Thomas-Benjamin, Henner Hollert, Ursula Klaschka, Katharina Tarnacki*

**Siehe Seite 202**

**Halbfreilandstudie mit Solitärbienen**

*Rehberg Christina, Peter Stahlschmidt, Carsten A. Brühl, Lukas Jeker*

**Siehe Seite 136**

**Lösen Repellentien in umwelt-relevanten Konzentrationen Driftverhalten bei Nichtzielarten in Fließgewässern aus?**

*Vasters Kerstin, Patrick Fink, Rüdiger Berghahn, Eric von Elert*

**Siehe Seite 186**



# Praktische Demonstrationen

 Freilandsession



## FS A1 - Makrophyten-Tests zur Risikobewertung von Herbiziden

Dören László<sup>1</sup>, Guido Gonsior<sup>2</sup>, Andrea Wenzel<sup>3</sup>, Johanna Kubitzka<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Mesocosm GmbH

<sup>2</sup>Eurofins Agrosience Services EcoChem GmbH

<sup>3</sup>Fraunhofer IME

<sup>4</sup>BASF

laszlo.doeren@mesocosm.de

Aktuell soll der OECD-Katalog für Standard-Makrophyten-Tests zur Risikobewertung von Herbiziden erweitert werden, um die Toxizität spezieller Wirkstoffgruppen gegenüber Makrophyten verlässlicher zu erfassen. Hierfür stehen die dikotyle Spezies *Myriophyllum spicatum* und das Gras *Glyceria maxima* zur Diskussion, für die bereits verschiedene Entwürfe für Richtlinien entwickelt wurden (Myriophyllum: OECD 238 und 239) bzw. werden (Glyceria).

Nach wie vor werden darüber hinaus in bestimmten Fällen weitergehende Untersuchungen zusätzlicher Makrophytenspezies z.B. im Rahmen einer Species Sensitivity Distribution (SSD) oder einer Mesokosmosstudie erforderlich. Auch werden aktuell neue Ansätze erprobt, FOCUSsurfacewater Szenarien abzubilden, indem die zu testenden Makrophyten einer oder mehrerer „Peak“-Konzentration(en) der Prüfsubstanz exponiert werden - mit einer anschließenden Phase in unbelastetem Medium. Diese Toxizitätswerte können mit den Ergebnissen einer Dauerexposition (gleiche time weighted average (TWA) Konzentration) der Prüfsubstanz verglichen werden. Für solche Nicht-Standard-Tests mit Makrophyten bieten sich u.a. Freilandtests in aquatischen Mesokosmen an, da in einer einzigen Studie eine Vielzahl verschiedener Makrophyten-Spezies untersucht werden können.

In der praktischen Demonstration wird das Testdesign der aktuell in Diskussion befindlichen Makrophytentests mit *M. spicatum* (mit und ohne Sediment) und *G. maxima* vorgestellt, sowie verschiedene Möglichkeiten der Testung weiterer Makrophyten-Spezies im Labor und im Freiland-Mesokosmos demonstriert. Es werden jeweilige Vor- und Nachteile der verschiedenen Tests erörtert und zur Diskussion gestellt.

## FS A2 - Was tun mit den Ergebnissen von Mikro- und Mesokosmenstudien?

Bruns E.<sup>1</sup>, Hommen U.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Bayer CropScience AG

<sup>2</sup>Fraunhofer IME

*eric.bruns@bayer.com*

In der Regulatorik werden Mikro- und Mesokosmenstudien meistens im Rahmen der Pflanzenschutzmittelprüfung eingesetzt. Die Studien sind aber auch für die Risikoabschätzung von Industriechemikalien und Produkten (REACH), Pharmazeutika und Bioziden oder die Ableitung von Umweltqualitätszielen geeignet. Wir diskutieren die unterschiedlichen Anforderungen an und Verwendungen von Mesokosmendaten und präsentieren Beispiele für Pflanzenschutzmittel und Metalle. Bei der Pflanzenschutzmittelzulassung steht der Schutz der kleineren Gewässer, die direkte Einträge durch die Anwendung auf der landwirtschaftlichen Fläche erhalten, im Vordergrund (Bäche, Gräben, Teiche). Daraus ergeben sich Konzentrationsverläufe im Gewässer, die ja nach Substanzeigenschaften, Anwendung, Boden und Klima und Gewässertyp sehr dynamisch sein können. Eine Herausforderung der Risikoabschätzung besteht daher darin, die im Mesokosmosversuch getesteten Expositionsmuster mit den für verschiedene Szenarien erwarteten Mustern zu vergleichen. Wegen der oft nur kurzfristigen Exposition besteht die Option, zeitlich befristete Effekte zu akzeptieren, so dass in den Mesokosmen oft auch die Erholung von Populationen untersucht wird. Die Übertragbarkeit einer im Mesokosmos gezeigten Erholung einer vulnerablen Art auf das Freiland wird zur Zeit verstärkt diskutiert, aber prinzipiell ist es das Ziel aus der Mesokosmosstudie eine Regulatorisch Akzeptable Konzentration (RAC) abzuleiten. Im Unterschied dazu beruht die Risikoabschätzung von anderen Substanzen meistens auf der Annahme einer konstanter Exposition größerer Gewässer (Flüsse, Seen), z.B. durch permanente Einleitung aus einer Kläranlage. Die Expositionssituation ist somit einfacher als in der Pflanzenschutzmittelzulassung und das Ziel der Risikoabschätzung ist es, jegliche Effekte zu vermeiden. Ziel ist somit die Ableitung einer Predicted No Effect Concentration (PNEC) bzw. in der Wasserrahmenrichtlinie eines entsprechenden Qualitätsstandards für die Durchschnittskonzentration über das Jahr. Während für Pflanzenschutzmittel die RAC aus einer Mesokosmenstudie direkt in der Risikocharakterisierung verwendet wird, werden in anderen Regelwerken Mesokosmenstudien oft eher dazu verwendet, die Unsicherheiten einer Abschätzung auf der Basis von Labordaten zu verringern, indem sie bei der Festsetzung eines Sicherheitsfaktors für eine SSD berücksichtigt werden.



## **FS A3 - Optimierung der Probenahmetechniken in aquatischen Mesokosmosstudien im Licht der neuen EFSA-Anforderungen**

*Strauss Tido<sup>1</sup>, Silke Claßen, Monika Hammers-Wirtz*

*<sup>1</sup>Forschungsinstitut gaiac*

*strauss@gaiac.rwth-aachen.de*

Aquatische Mesokosmosstudien werden seit vielen Jahren im Rahmen der europäischen Umweltrisikobewertung von Pflanzenschutzmitteln eingesetzt. In diesen Freilandssystemen von einem bis mehreren Kubikmetern Wasservolumen werden die Auswirkungen von Pestiziden auf aquatische Lebensgemeinschaften (z.B. Plankton, Makroinvertebraten) meist über mehrere Monate untersucht.

Die Auswertung solcher Studien beruht zum großen Teil auf der Bestimmung von No Effect Concentrations (NOECs) für einzelne Taxa. Die Aussagekraft solcher NOEC-Werte hängt dabei stets von der Teststärke ab, die sich aus dem Design der Studie, der Variabilität der Daten und dem statistischen Testverfahren ergibt. Nach dem neuen aquatischen Leitlinienpapier der Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA 2013) soll die Teststärke als sog. % Minimum Detectable Difference (MDD) berichtet werden.

Der MDD wird neben der Replikatzahl und der tatsächlichen Varianz zwischen den Teichen wesentlich durch den Probenahmefehler der jeweilig eingesetzten Samplingmethode beeinflusst. Letzterer kann durch Erhöhung der Anzahl gefangener bzw. gezählter Individuen reduziert werden, was meist die Variabilität zwischen den Proben verringert und somit die statistische Aussagekraft deutlich steigert.

Für die meisten Organismengruppen ist es möglich, die Fangeffizienz durch Erhöhung des Probenvolumens (z. B. für Zooplankton) oder der Anzahl der Sampler zu verbessern. Methodische Optimierungen können auch in einer lebensraumspezifischen Probenahme und im Einsatz neuer Probenahmegeräte bzw. Fallentypen mit höheren Fangquoten für spezifische Organismen liegen.

Um die Unsicherheit bei der Extrapolation von Mesokosmosergebnissen auf das Freiland zu minimieren, ist es notwendig, dass insbesondere ökologisch relevante und gefährdete Arten nicht nur in hoher Dichte in den Testsystemen vorkommen, sondern sich auch in ausreichender Anzahl in den Proben wiederfinden, um eine Pestizidwirkung bewerten zu können.

Die Demonstration vermittelt einen Überblick über verschiedene Probenahmemethoden in Mesokosmen für Plankton, Epi- und Endobenthos und emergierende Insekten. Im Rahmen der Demonstration wird das MDD-Konzept erläutert und exemplarisch verwendet, um die statistische Aussagekraft verschiedener Probenahmeverfahren vergleichend bewerten zu können.

### **FS A4 - Neue Verfahren der Micro-Extraktion und deren technische Umsetzung für Anwendungen der Umweltanalytik**

*Hein Dietmar<sup>1</sup>, Marco Aust*

*<sup>1</sup>PAS Technology Deutschland GmbH*

*dietmar.hein@pas-tec.com*

Die Dünnschicht-Mikroextraktion (TFME) ermöglicht eine schnelle und empfindliche Extraktion organischer Substanzen aus flüssiger Matrix ohne weitere Probenvorbereitung mit anschließender GC-MS oder LC-MS Analytik. Durch die Adaption des Verfahrens auf 96er Deep-Well Plates ist ein sehr hoher Probendurchsatz (ca. 2 Minuten/Probe) gewährleistet. Alternativ ist die Möglichkeit gegeben, durch den Einsatz entsprechender Hardware auch im Feld aus Oberflächenwässern zu extrahieren. Durch die anschließende Quantifizierung mit spektrometrischer oder chromatografischer Verfahren im Feld oder im Labor lassen sich auf einfache Art Nachweisgrenzen im ppt – ppm Bereich erzielen.

Das NeedleTrap Verfahren eröffnet neue Möglichkeiten in der Analytik flüchtiger organischer Verbindungen. Diese schnelle, einfach zu handhabende und empfindliche Mikro-Extraktionsmethode erlaubt die Anreicherung von VOC mit anschließender GC/GC-MS Analyse für alle typischen Anwendungen der VOC-Bestimmung im ppt bis ppm Bereich. Die einfache Handhabung bei der Probenahme erlaubt eine schnelle und genaue Extraktion flüchtiger Verbindungen aus gasförmiger Matrix. Da die thermische Desorption in jedem Split/Splitlos-Injektor erfolgen kann, ist keine aufwendige und teure Hardware notwendig. Mobile Probenahmekoffer und Desorptionsmöglichkeiten im Feld werden vorgestellt.

Beide Verfahren werden ausführlich vorgestellt und die technische Realisierung der Verfahren an praktischen Beispielen gezeigt.

### FS A5 - Probenahmetechniken in aquatischen Mesokosmosstudien

*Christmann Rabea<sup>1</sup>, Silke Claßen<sup>2</sup>, Petra Stegger<sup>3</sup>*

*<sup>1</sup>Mesocosm GmbH, Homberg Ohm*

*<sup>2</sup>gaia, Forschungsinstitut für Ökosystemanalyse und -bewertung, Aachen*

*<sup>3</sup>Mesocosm GmbH, Homberg, Ohm*

*rabea.christmann@mesocosm.de*

Aquatische Mesokosmosstudien werden als Higher-tier Studien im Rahmen der Risikobewertung von Pflanzenschutzmitteln eingesetzt. Je nach Fragestellung werden in Mesokosmosstudien verschiedene Organismengruppen wie Phyto- und Zooplankton, Makrophyten und Makroinvertebraten über mehrere Monate unterschiedlich detailliert untersucht. Immer wichtiger wird dabei in den letzten Jahren die Erfassung von ökologisch relevanten, gefährdeten sensiblen Arten wie z.B. Eintagsfliegen.

Zur Durchführung von Mesokosmosstudien gibt es bisher keine verbindlichen Vorschriften, sondern nur ein Guidance-Dokument, welches lediglich Empfehlungen gibt. Das führt dazu, dass Probenahmemethoden, Samplingvolumina für bestimmte Methoden, Anzahl und Größe von Fallen etc. bisher nicht standardisiert wurden, obwohl diese nachweislich die Aussagekraft einer Studie beeinflussen können.

Die Demonstration gibt einen Überblick über verschiedene Samplingmethoden in Mesokosmosstudien und vermittelt Ansätze zur Optimierung der Methoden im Hinblick auf eine Verbesserung der statistischen Aussagekraft verschiedener Endpunkte. Darüber hinaus werden wichtige Vertreter für Plankton, Epi- und Endobenthos, emergierende Insekten und Makrophyten exemplarisch vorgestellt.

### **FS A6 - Automatisiertes passive sampling in Gewässern mit Hilfe der Dünnschichtmikroextraktion (TFME)**

*Wohde Manuel<sup>1</sup>, Jens-Ole Bartz, Christoph Hartwig, Katharina Martin, Rolf-Alexander Düring  
<sup>1</sup>Justus-Liebig-Universität Gießen  
manuel.wohde@umwelt.uni-giessen.de*

Das passive sampling mit Hilfe der Dünnschichtmikroextraktion (thin film microextraction, TFME) lässt sich als eine Technik beschreiben, die einige Eigenschaften der klassischen Festphasenextraktion (SPE) und der Festphasenmikroextraktion (SPME) vereint und somit in Zukunft analog das automatisierte passive sampling für die HPLC zugänglich machen kann.

Am Institut für Bodenkunde der Universität Gießen wurde eine 12-Kanal Durchflussmesszelle konstruiert, die es ermöglicht, 12 der sogenannten blades der TFME automatisiert mit einer (Gewässer-)Probe zu beschicken. Die Kanäle können über schaltbare Ventile einzeln angesteuert werden, so dass die Extraktionszeit hochpräzise bestimmt ist. Dank der zusätzlich thermostatisierten Messzelle kann auf diese Weise zuverlässig im kinetischen/linearen Bereich gearbeitet werden. So lassen sich auch komfortabel zeitaufgelöste Probenserien nehmen. Ein ideales Setup zur Bestimmung der thermodynamischen und kinetischen Sorptionsparameter in der Methodenentwicklung und zur automatisierten Beprobung von Gewässern. Da nicht direkt im Gewässer passiv gesammelt wird, kann ein interner Standard inklusive Lösungsvermittler für lipophile Substanzen genutzt werden. Ein großer Vorteil gegenüber vielen anderen passiv-Sammlern.

Exemplarisch wurde bisher vor allem die Extraktionsmethodik für das im aquatischen Bereich hoch toxische Tierarzneimittel Ivermectin entwickelt und in einem Freilandversuch am künstlichen Fließgerinne am Forschungszentrum Neu-Ulrichstein erprobt. Als Referenzmethode wird hier die klassische  $C_{18}$ -Festphasenextraktion herangezogen. Weitere zukünftige Anwendungen liegen z.B. in der durchflussproportionalen Beprobung von Kläranlagen und allen weiteren (natürlichen) Gewässern.

Bei der praktischen Demonstration wird die mobile Probenahmeapparatur im Einsatz an einem künstlichen Fließgerinne präsentiert. Diesen Sommer/Herbst läuft dort eine Studie zu 'fate and effect' von Ivermectin in Oberflächengewässern.

### **FS A7 - Die Etablierung eines neuen Testsystems mit Fließgewässer-Mesokosmen**

*Janz Philipp<sup>1</sup>, Laszlo Dören<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Mesocosm GmbH*

*philipp.janz@mesocosm.de*

Statische Mesokosmen finden in der ökotoxikologischen Risikobewertung von Pflanzenschutzmitteln regelmäßige Verwendung, wenn in Labortests ein Gefährdungspotential für aquatische Organismen indiziert wird. Allerdings sind kleine Fließgewässer, die an landwirtschaftlich genutzten Flächen angrenzen, häufig die am stärksten exponierten Gewässertypen. Diese unterscheiden sich deutlich von stehenden Gewässern hinsichtlich ihren abiotischen Faktoren und ihrer Biozönose. Im Vergleich zu stehenden Gewässern ist demnach in kleinen Fließgewässern ein anderes Umweltverhalten von Chemikalien und eine andere Auswirkung auf die belebte Umwelt zu erwarten. Folglich sind die Ergebnisse aus Versuchen mit Mesokosmen, die fließende statt stehende Gewässer abbilden, besser auf kleine Fließgewässer übertragbar.

Ziel ist die Etablierung von Fließgewässer-Mesokosmen mit einer repräsentativen Artgemeinschaft, wobei der Fokus auf Makroinvertebraten inklusive EPT-Taxa (Ephemeroptera, Plecoptera, Trichoptera) und Gammariden liegt. Dies ermöglicht die Untersuchung des Umweltverhaltens und der Effekte von Chemikalien auf Fließgewässer-Organismen unter realistischen Bedingungen.

In der praktischen Demonstration sollen die neu installierte Fließgewässer-Mesokosmos-Anlage und erste Ergebnisse aus Testdurchläufen vorgestellt werden.

### **FS A8 - Entwicklung einer automatischen Phytoplanktonprobennahme- und Analysetechnik**

*Breuer Friederike<sup>1</sup>, Volkmar Gerhardt*

*<sup>1</sup>Institut für Gewässerschutz Mesocosm GmbH*

*friederike.breuer@mesocosm.de*

Algen nehmen als Primärproduzenten eine Schlüsselfunktion innerhalb aquatischer Ökosysteme ein. Deshalb ist die Untersuchung des Phytoplanktons oft ein zentraler Teil, sowohl ökologischer als auch ökotoxikologischen Studien in Gewässern. Im Gegensatz zu Makrophyten haben einzellige Algen einen sehr kurzen Generationszyklus. So können selbst kurzzeitige Änderungen in aquatischen Ökosystemen über das Algenwachstum zeitnah erfasst werden. Um diese Eigenschaft für das Monitoring ideal nutzen zu können, ist eine zeitlich hohe Auflösung der Erfassung der Algenbiomasse notwendig. Aufgrund des großen Aufwandes bietet sich hierfür eine automatisierte Probennahmetechnik an. In dieser praktischen Demonstration wird ein von der Hessenagentur geförderter Prototyp eines Algenanalysegeräts vorgeführt, der eine automatisierte Probennahme von bis zu 6 verschiedenen Probestellen, eine quantitative und qualitative Phytoplanktonanalyse, sowie die Erfassung physikochemischer Parameter des beprobten Wassers vereint. Die Algenanalyse erfolgt mittels verzögerter Fluoreszenzspektroskopie, einem schnellen, nicht-destruktiven Verfahren zur Quantifizieren und Differenzierung von ausschließlich lebenden Algen. Über die klassenspezifische Photopigmentzusammensetzung der Algen können vier Algengruppen differenziert werden: Chlorophyta, Bacillariophyta, Cryptophyta und Cyanobakterien.

Die automatisierte Probennahme ermöglicht einen engen Probennahmerhythmus. So können online Veränderungen in der Algengemeinschaft direkt nach Exposition einer Umweltchemikalie oder nach einer Veränderung von Umweltparametern detektiert werden. Beim Einsatz in ökotoxikologischen Studien im Freiland und im Labor ist es außerdem möglich, mit dem Gerät den Zeitpunkt der Erholung zu bestimmen. Die Erhebung der physikochemischen Daten, wie Sauerstoff, pH-Wert und Temperatur, die bei jeder Probennahme mit erfasst werden, ermöglicht es Aussagen bezüglich der Bedeutung der Veränderungen der Algenbiozönose auf ökosystemarer Ebene zu treffen.

### **FS A9 - Passive-Probenahme-Techniken in Fließgewässern – eine Demonstration von verschiedenen Sammlertypen und Anwendungen in Kombination mit Biotests**

*Vermeirssen Etienne<sup>1</sup>, Cornelia Kienle und Inge Werner*

*<sup>1</sup>Oekotoxzentrum Eawag-EPFL*

*etienne.vermeirssen@oekotoxzentrum.ch*

Die passive Probenahme mittels direkt in den Gewässern oder im Abwasser platzierten sorptiven Materialien, ist eine alternative Methode zur klassischen aktiven Entnahme von Proben und anschliessender Probenaufbereitung. Sie ermöglicht die integrative Erfassung von Stoffen über eine bestimmte Zeit und eine Festphasenanreicherung entfällt. Für die passive Probenahme werden Membranen aus einfachen Polymeren, wie Polyethylen (LDPE) oder Silikon (PDMS) verwendet. Es gibt ausserdem komplexere Passivsammler, wo z.B. Sorbenzmaterialien für polare Substanzen hinter Membranen platziert werden (POCIS und Chemcatcher). Je nach Sammlertyp und Substanzeigenschaften reichern sich Chemikalien über einen bestimmten Zeitraum in den Sammlern an. In Passivsammlerextrakten können diese dann chemisch-analytisch (LC-MS/MS) bestimmt werden. Auch das toxische Potential eines Extraktes kann mit einer Vielfalt von Biotests bestimmt werden. Wir werden verschiedene Passivsammlersysteme zeigen und deren Anwendung anhand von ausgewählten Fragestellungen und Studien beleuchten. Ein Teil dieser Beispiele betrifft Feldstudien, zum Beispiel zur Bestimmung der Emissionen von Substanzen mit östrogenen oder photosynthesehemmender Wirkung aus Kläranlagen. Andere Beispiele betreffen Halb-Freilandstudien, welche dazu dienen, das Aufnahmeverhalten von Einzelsubstanzen in verschiedenen Sammlertypen zu erforschen. Neben Passivsammlern werden wir auch den Ablauf von verschiedenen in situ und in vitro Biotests beleuchten.

### **FS A10 - ...und wer schaut auf die Kleinen? Verwendung von Nematoden und Meio/Mesofauna als Bioindikatoren**

*Höss Sebastian<sup>1</sup>, Nicola Reiff<sup>1</sup>, Arne Hägerbäumer<sup>2</sup>, Walter Traunspurger<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>EcoSSa*

*<sup>2</sup>Universität Bielefeld*

*hoess@ecossa.de*

Die Meio/Mesofauna übernimmt wichtige Funktionen in aquatischen Sedimenten und Böden, da sie Schlüsselpositionen im Nahrungsnetz zwischen Mikro- und Makrofauna besetzt. Zum einen stimulieren diese kleinen Organismen (0,5 – 5 mm) Bakterien- und Pilzabbau und tragen damit wesentlich zum Nährstoffzyklus bei. Zum anderen stellen sie eine wichtige Nahrungsquelle für Makrobenthos und Jungfische dar. Neben ihrer hohen ökologischen Relevanz, bietet die Meio/Mesofauna aber noch weitere Gründe, sie als Bioindikatoren zur ökologischen Qualitäts- und Risikobewertung zu verwenden: (1) Schadstoffexposition über den gesamten Lebenszyklus, da alle Lebensstadien im Sediment/Boden leben; (2) Hohe Abundanzen ermöglichen bereits bei einer kleinen Probenmenge eine valide statistische Auswertung. (3) Eine der arten- und individuenreichsten Organismengruppen in Sedimenten und Böden sind die Nematoden. Für sie existieren Indices, die zur Ermittlung von schadstoff-induzierten Änderungen in benthischen bzw. Bodenbiozöosen gut geeignet sind (NemaSPEAR[%]-Index; Maturity Index).

Leider wird die Meio/Mesofauna im wahrsten Sinne des Wortes meistens übersehen, wenn es darum geht schädliche Wirkungen von potentiellen Schadstoffen auf Ökosysteme zu erfassen, oder aber den ökologischen Status zu bewerten. Um zu demonstrieren, dass es sich lohnt mit geeigneten Methoden einen tieferen Blick in die Welt der „Kleinen“ zu riskieren, wollen wir eine praktische Präsentation zur Verwendung von Nematoden als Bioindikatoren anbieten. Die praktische Präsentation soll folgende Aspekte enthalten:

Probenahme von Sedimenten und Böden mit Meio/Mesofauna: Hierfür können Proben vor Ort mit geeigneten Entnahmegeregäten (Bodenstechrohr; Corer) gesammelt werden.

- Isolierung der Meio/Mesofauna aus den Proben mittels Flotationsextraktion (Ludox-Extraktion)
- Betrachtung der Meio/Mesofauna unter dem Stereo-Mikroskop
- Demonstration von Mini-Boden-Mikrokosmen zur Erfassung von Schadstoffeffekten auf Mesofauna (z.B. Nematoden, Collembolen)
- Beispielhafte Berechnung von nematoden-spezifischen Indices (Maturity Index; NemaSPEAR[%]-Index)



## FS A11 - Herausforderungen bei der Arbeit mit Fließgewässer-Mesokosmen

Berghahn Rüdiger<sup>1</sup>, Silvia Mohr, Stefan Meinecke, Ronny Schmiediche, Stefan Loth, Thomas Ottenströer

<sup>1</sup>Umweltbundesamt, Berlin

ruediger.berghahn@uba.de

Die Vorteile des Einsatzes kleiner und großer Fließgewässer-Mesokosmen in der Aquatischen Toxikologie liegen auf der Hand: Sie sind nah an der Wirklichkeit, da Pestizid Einträge oft in kleine Fließgewässer mit landwirtschaftlich geprägtem Einzugsgebiet gelangen. In Fließrinnen können Verhalten und Verbleib von Schadstoffen in der fließenden Welle untersucht, Pulsszenarien simuliert und wichtige Verhaltensendpunkte wie z.B. Drift untersucht werden. Viele Wassertierarten sind in ihrem Lebenszyklus an fließendes Wasser besonders angepasst bzw. daran gebunden. Die von Schadstoffen negativ beeinflussten Nichtzielarten - unter ihnen auch solche mit hohem Schutzstatus - gehören oft zur Klasse der Insekten, wie z.B. Köcherfliegenlarven. Generell sind die definitionsgemäß großen Mesokosmen stabiler, damit auch realitätsnäher als kleinere Testsysteme und erlauben zudem Langzeitstudien unter Einschluss der wichtigen Frage der Wiedererholung.

Entscheidende Nachteile sind u.a.:

- In vielen Fließgewässer-Mesokosmen wird das Wasser im Kreislauf geführt, was die Simulation von Pulseinträgen erschwert.
- Es werden für die Einrichtung und die Probenahme besondere Strategien und Geräte benötigt.
- Probennahmen sind deutlich aufwendiger als in Teich-Mesokosmen, weil der Schwerpunkt oft auf Aufwuchs und Makroinvertebraten liegt.
- Die Fließgewässer und vor allem ihre durch das Abflussgeschehen eigene Dynamik müssen entsprechend abgebildet werden können.

Diese und andere Punkte werden bei der Präsentation von Fließrinnenteilen und Geräten aus der Fließ- und Stillgewässer-Simulationsanlage (FSA) des Umweltbundesamtes vom Versuchsfeld Berlin-Marienfelde angesprochen bzw. demonstriert und diskutiert werden. Vorgeführt werden u.a. ein Fließgewässer-Mesokosmos-Modul, Eklektoren, Saugprobennehmer, Sedimentprobenahme- und Probenbearbeitungsgeräte, Driftnetze, Bewegungsaktivitätsmesser, Aufwuchs-Platten und Bewuchs-Probennehmer.

### **FS A12 - AquaHab® - ein geschlossenes standardisiertes aquatisches Labor-Multispeziesystem für die prospektive Chemikalienbewertung, als Brücke zwischen Monospezies- und Freilandtests**

Dünne Matthias

OHB System AG

matthias.duenne@ohb-system.de

Das AquaHab®-System besteht aus einem 7,5 L fassenden Wassertank, in dem in mehreren Kammern (visuell voneinander getrennt, aber durch den Wasserkreislauf verbunden) Organismen verschiedener trophischer Ebenen untergebracht sind (Fische - *Oryzias latipes*, Schnecken - *Biomphalaria glabrata*, Bachflohkrebse - *Hyalella azteca* sowie die Pflanze *Ceratophyllum demersum*). Eine Mess- und Regeleinheit steuert die Sauerstoffkonzentration (4,5- 6,5 mg/L durch An- und Ausschalten der Beleuchtung in der Pflanzenkammer) sowie die Temperatur (25 + 1 °C), und erfasst alle Housekeepingdaten.

Die Abgeschlossenheit des Systems gegenüber äußeren Einflüssen sowie die Mess- und Regeleinheit haben sehr reproduzierbare Ergebnisse zur Folge. Die Biota und das Testwasser stellen eine standardisierte Expositionsmatrix (Bioakkumulation in Konkurrenz, Erzeugung von Transformationsprodukten) dar, gleichzeitig können auch wirkanalytische Aspekte auf verschiedenen Organisationsebenen studiert werden. Neben Individual-Indikatoren (Hemmung des Wachstums, Hemmung der Fertilität usw.) sind auch Systemparameter erfassbar; die Atmungs- und Photosyntheseaktivität wird kontinuierlich gemessen. Mehrwöchige Testläufe nach einmaliger oder wiederholter Zugabe der Testsubstanz sind möglich. Verschiedenste Substanzen (u.a. TBT, Irgarol 1051, Ionische Flüssigkeiten sowie biomimetische Lacke und Klebstoffe) wurden bereits im System erfolgreich getestet.

Das AquaHab® stellt hinsichtlich Reproduzierbarkeit der Ergebnisse, Aufwand und Freilandnähe eine Brücke dar zwischen Monospezies-tests im Labor und aufwändigeren Multispezies-systemen im Freiland.

Während der Session „Praktische Demonstration“ wird die AquaHab®-Hardware präsentiert.

## FS A13 - Reproduktionstest mit *Potamopyrgus antipodarum*

Sabrina Giebner<sup>1</sup> und Katharina Ruppert<sup>1</sup>, Denise Brettschneider, Verena Gakenheimer, Cornelia Geiß, Claudia Stößel, Susanne Straskraba, Jörg Oehlmann

<sup>1</sup>Goethe Universität Frankfurt  
giebner@bio.uni-frankfurt.de

In den letzten Jahrzehnten hat die Zahl organischer und anorganischer Substanzen in der Umwelt durch anthropogene Einflüsse stetig zugenommen. Um für die Risikobewertung die ökotoxikologischen Effekte auf Organismen abschätzen zu können, werden standardisierte Biotests mit einer Art als Stellvertreter für eine ganze Organismengruppe durchgeführt. Standardisierte und international anerkannte OECD-Richtlinien für die Chemikalienprüfung mit wirbellosen Tieren umfassen derzeit Tests hauptsächlich mit Vertretern des artenreichsten Stamms, den Arthropoden.

In zahlreichen Studien konnte gezeigt werden, dass verschiedene Molluskenarten vor allem gegenüber Endokrinen Disruptoren (z.B. Organozinnverbindungen) und anderen Substanzen (z.B. Kupfer) sehr sensitiv reagieren. Aquatische Molluskenspezies, die mit mehr als 130.000 Arten einen vielfältigen Stamm bilden, sind im Methodeninstrumentarium der OECD bislang nicht berücksichtigt. Aus diesem Grund wurden vom Umweltbundesamt zwei Projekte zur Validierung eines Mollusken-Reproduktionstests (ValMolRepro – FKZ 3708 61402 und 3711 65417) gefördert. In einem Detailed Review Paper der OECD[1] werden ein mögliches Testdesign sowie verschiedene Modellorganismen vorgestellt. Zu den vorgeschlagenen Modellorganismen zählt u.a. die sich parthenogenetisch fortpflanzende Neuseeländische Zwergdeckelschnecke *Potamopyrgus antipodarum*, mit der eine standardisierte Prüfrichtlinie entwickelt werden soll.

Im Reproduktionstest mit *P. antipodarum* werden die Zahl der Embryonen in der Bruttasche, die die individuelle Reproduktionsleistung widerspiegelt, sowie die Mortalität als apikale Endpunkte herangezogen. Finales Ziel des Projektes ValMolRepro ist es, den Reproduktionstest als OECD-Richtlinientwurf auszuarbeiten und einen entsprechenden Ringtest zur Validierung zu koordinieren. Als Erweiterung des Reproduktionstests mit *Potamopyrgus* wird ferner die Entwicklung eines „Full Life-Cycle“ Tests vorbereitet, einschließlich der Etablierung einer „Standard Operating Procedure“ (SOP) als Grundlage einer späteren Validierung.

Neben der Testung einzelner Substanzen im Rahmen der Chemikalienbewertung wurde *P. antipodarum* auch erfolgreich für Monitoringaufgaben im Freiland eingesetzt, beispielsweise für die Erfassung der (Ab-)Wasserqualität sowie die Bewertung der Effektivität weitergehender Abwasserreinigungsverfahren (so genannte 4. Reinigungsstufe, z.B. Ozonierung und Aktivkohlebehandlung). Im Verbundprojekt SchussenAktivplus (FKZ 02WRS1281J) werden die Bodenseezuflüsse Schussen und Argen sowie drei in die Schussen einleitende Kläranlagen untersucht. Dabei wird *P. antipodarum* in einer Kombination von Laborversuchen und aktivem On-site-Monitoring zur Erfassung toxischer und endokriner Potentiale eingesetzt. Zudem werden mit dem Reproduktionstest im Labor Sedimentproben auf ihre Effekte untersucht.

Aufgrund seines breiten Anwendungsspektrums, das von Einzelsubstanz-Tests unter standardisierten Laborbedingungen bis zu Biomonitoringstudien mit (Ab-)Wasser- und Sedimentproben im Labor und Freiland reicht, sowie der Empfindlichkeit der Spezies und ihrer einfachen Handhabung, wird der Reproduktionstest mit *P. antipodarum* zunehmend in ökotoxikologischen Studien angewendet. In der Demonstration werden entsprechende Anwendungsbeispiele und die Testdurchführung durchgeführt.

Quellen:

[1] OECD. 2010. Detailed review paper on molluscs life-cycle toxicity testing. Series on Testing and Assessment, no. 121. ENV/JM/MONO(2010)9, Paris, France.

Danksagung – Die Autoren danken dem UBA (FKZ 370861402 und 371165417) und dem BMBF (FKZ 02WRS1281J) für die finanzielle Förderung.

### **FS A14 - Statischer Fish Full Life Cycle Test zur realitätsnahen Effektdarstellung bei der Pflanzenschutzmittelprüfung**

*Teigeler Matthias, Elke Muth-Köhne, Uwe Boshof, Christoph Schäfers  
Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie  
Matthias.Teigeler@ime.fraunhofer.de*

Bei der Risikoanalyse für Fische im Rahmen der Pflanzenschutzmittelzulassung bestehen Bewertungsunsicherheiten hinsichtlich der zeitlichen und örtlichen Variabilität von Substanzkonzentrationen in Gewässern. Besonders problematisch ist dies für endokrin wirksame Substanzen, bei denen der Zeitpunkt der Belastung und die Ausprägung der Wirkung auf die Population mitunter weit auseinander liegen können und damit eine Beurteilung erschwert wird.

Um diese Problematik anzugehen, wurde ein statischer Fish Full Life Cycle Test (FFLCT) auf Sediment entwickelt, der erstmals die langfristigen Auswirkungen der typischen Peakbelastung durch Pflanzenschutzmittel erfassen kann. Dieser Test bietet entscheidende Vorteile. Einerseits gewährleistet er durch seine Empfindlichkeit einen hohen Schutzstatus für Fische und trägt somit zu einer nachhaltigen Landwirtschaft bei. Andererseits verringert er die Unsicherheit bei der Bewertung möglicher Effekte und verhindert so, dass durch überprotektive Abschätzungen ein neuer Wirkstoff nicht zugelassen wird.

Ein spezielles Testdesign erlaubt die gleichzeitige Exposition von drei endokrin empfindlichen Lebensstadien des Fisches, nämlich von befruchteten Eiern, juvenilen Fischen während der Wachstumsphase und adulten Fischen am Anfang der Reproduktionsphase. Alle Fischgruppen werden bis zur Erfassung der Reproduktion gehalten. Des Weiteren wird von jeder Gruppe eine Folgegeneration bis zum Ende der frühen Entwicklungsphase (Early Life Stage, ELS) gehalten, um auch maternale Effekte abbilden zu können. Durch das Expositionsszenario und die in diesem Test untersuchten populationsrelevanten Endpunkte ist im Gegensatz zu einem FFLCT im Durchfluss eine genaue Abgrenzung des sensitiven Belastungszeitraums vom Zeitpunkt der Effektausprägung möglich. Weiterhin bietet der statische Test den Vorteil, dass auch eine potentielle Erholung der Fische nach Ende der Belastung endpunktspezifisch erfasst werden kann.

Mithilfe des Anti-Östrogens Fulvestrant wurden beide Systeme getestet und miteinander verglichen. Auf diese Weise konnte sowohl eine realistische Exposition als auch die intrinsische Toxizität der Substanz untersucht werden. Dabei war es möglich, durch Betrachtungen des Effekteintritts im statischen Test Rückschlüsse auf die Kinetik und Effektkonzentrationen im Durchfluss zu ziehen. Beide Systeme zusammen bieten also die Möglichkeit, ein Gesamtbild der Toxizität von Stoffen zu liefern, die ein zeitlich variables Expositionsprofil für Fische aufweisen.

## **FS T1 - Eine Demonstration von verschiedenen Möglichkeiten terrestrische Invertebraten Populationen zu erfassen**

*Knaebe Silvio*

*EAS EcoChem GmbH*

*SilvioKnaebe@eurofins.com*

Bei der Zulassung von Pflanzenschutzmitteln ist es notwendig den Einfluss des ausgebrachten Mittels auf die Häufigkeiten und Zusammensetzungen von Tiergemeinschaften zu bewerten. Im terrestrischen Bereich gibt es zwei getrennte Bewertungen. Zum einem die Bewertung des Einflusses des Mittels auf die Tiere im Feld. Dabei wird besonderer Wert auf die Nichtzielorganismen gelegt. Zum anderen geht es um die Bewertung des Einflusses auf Nichtzielorganismen außerhalb des direkten Wirkbereiches (off-crop). Invertebrate sind dabei die größte Gruppe der Nichtzielorganismen. Für eine Bewertung ist es deshalb notwendig den Einfluss auf natürlich vorkommenden Populationen zu bewerten, sollten Laborversuche auf mögliche Effekte hindeuten. In dieser Demonstration sind die Objekte der Betrachtung Insekten und Spinnentiere (Gliedertiere).

Da Gliedertiere natürlich vorkommen und durch ihre Ökologie verschieden Lebensräume haben, ist es oft notwendig verschieden Fangmethoden einzusetzen um entweder ganz spezielle Gesellschaften zu sammeln oder wenn möglich die gesamte Gemeinschaft zu erfassen. Dazu gibt es häufig verschiedene Protokolle die Methoden vorschreiben.

Zum bessern Verständnis der Fallentypen ist es notwendig ihre Funktion zu verstehen um auch die Limitation einzelner Probenmethoden diskutieren zu können. Im Rahmen dieser Demonstration, werden wir verschiedene Methoden zeigen Arthropoden zu fangen. Unter anderen werden vorgestellt Barberfallen, Eklektoren, Farbfallen, Fensterfallen, Kescher, D-Vac und Vortis Sampling, Klebefallen und Klopfproben.

### FS T2 - Prüfung von Pflanzenschutzmitteln auf die Honigbiene *Apis mellifera* L.

Schmitzer Stephan<sup>1</sup>, Thomas Bing

<sup>1</sup>Ibacon GmbH

stephan.schmitzer@ibacon.com

Blütenbestäubung ist der zentrale Schnittpunkt des Lebens von Pflanzen und Tieren und hat damit eine bedeutende Schlüsselfunktion in allen terrestrischen Ökosystemen. Honigbienen und Wildbienen, die bekannt sind für ihr Bestäuberverhalten, tragen zur Blütenbestäubung bei und haben somit eine wichtige ökologische und ökonomische Bedeutung. Deswegen wird die Honigbiene in jedem Land geschützt. Bienenvölker als Bestäuber und die Ausbringung von Pflanzenschutzmitteln stellen ein Konfliktfeld dar. Um auszuschließen, dass die Bienen durch Pflanzenschutzmittel geschädigt werden, müssen die Pflanzenschutzmittel vor dem Inverkehrbringen überprüft werden. Mittel werden nicht zugelassen, wenn sie Honigbienen schädigen. IBACON führt diese Prüfungen durch.

Ein Prüfschema liegt der Frage zu Grunde ob ein Mittel als bienenungefährlich oder bienengefährlich beurteilt wird. Als erster Schritt wird in einem Laborversuch die Kontakt und orale Aufnahme eines Mittels auf Honigbienen Arbeiterinnen in einer Spanne von Dosierungen geprüft. Der rechnerisch ermittelte Endwert ist eine Dosis bei der 50 % der Bienen sterben (LD<sub>50</sub>). Prüfungen an Bienenlarven im Labor zeigen mögliche Schädigungen der Bienenbrut auf. Durch Vergleich der LD<sub>50</sub>-Werte können Aussagen über die Bienengefährlichkeit eines Produktes gemacht werden.

Ergeben diese Laborversuche kein eindeutiges Ergebnis, oder werden weiterführende Erkenntnisse gewünscht, werden Versuche im Freiland durchgeführt. Bei solchen Versuchen werden für Bienen attraktive blühende Pflanzen (z.B. *Phacelia Tanacetifolia*) mit einem Pflanzenschutzmittel behandelt und die Bienen werden entweder in Tunnel-Zelten oder direkt unter Freiland Bedingungen exponiert. Bei diesen erweiterten Versuchen unter praxisnahen Bedingungen werden neben der Mortalität zusätzlich, Verhalten, Sammelaktivität, Brutentwicklung und Kolonieentwicklung ganzer Bienenvölker untersucht.

Versuchsaufbau sowie zu untersuchende Parameter hängen von den Fragestellungen ab. Computer gestützte digitale Fotoauswertung kann genutzt werden um eine lückenlose Dokumentation der Brutentwicklung zu untersuchen, um eine Beeinträchtigung der Brut durch ein Mittel zu erfassen.

Langzeituntersuchung, wie z.B. über einen Versuchszeitraum von einem Jahr an Honigbienen Kolonien sind auch möglich.

Um die nötige Anzahl von Bienenvölkern für diese Versuche zu erhalten hat IBACON eine eigene Imkerei gegründet mit ca. 100 Wirtschaftsvölkern.

## FS T3 - Higher tier field studies on birds

*Füllung Olaf<sup>1</sup>, Benedikt Gießing, Christian Wolf*

*<sup>1</sup>Tier3 solutions GmbH*

*christian.wolf@tier3.de*

Birds may well be species of concern in environmental risk assessments for agro chemicals. Estimating the exposure risk is usually done by obtaining the portion of time (PT) spend in the treated habitat and the portion of diet (PD) of potentially contaminated food items. Bird behaviour and breeding success may be additional goals. To do so our tier3 solutions GmbH experts possess a large number of tools and techniques applicable in the field.

Observing birds is relatively easy using binoculars or spotting scopes. To get comparable data, however, the survey method has to be well defined. Every individual bird or the relative species abundance in a predefined area is recorded. Observations may also provide behavioural data, e.g. on foraging, mating or breeding.

Our field experts use a variety of bird-trapping techniques depending on the goal of the study and the species in focus. Mist nets are used for inventory trapping, whereas the whoosh net traps selected birds on the ground. It is catapulted by a rubber band after being triggered from a distance. Another trap type is the perch trap, especially designed to catch birds which use elevated places to perch. Caught individuals are investigated to gain as much information as possible.

Radio tracking is a suitable method to observe behaviour and habitat use. To minimise disturbance, the bird is followed from a distance, its position is determined by estimating the direction and distance in relation to the observer and the coordinates are taken from a digital mapping device.

Breeding performance may indicate non-lethal effects; therefore, investigating nests can be part of the study design. Nests can be found by bird observation, by radio tracking, by searching suitable structures or by distributing nest boxes in preparation of a study area. The number and age of eggs or chicks and additional factors like predation will be noted.

Feeding behaviour, diet composition and residue analyses on potential food items might be added to the study design to meet the needs of our clients and the registration authorities involved.

The methods and tools employed by tier3 solutions GmbH will be described during the field session.

## **FS T4 - Bodenprofil in Neu-Ulrichstein: die dritte und die vierte Dimension des Bodens - Anregungen für eine Diskussion mit Ökotoxikologen -**

*Harrach Tamas<sup>1</sup>, Vincent Felde<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Institut für Bodenkunde und Bodenerhaltung der Universität Gießen  
Tamas.Harrach@agr.uni-giessen.de*

Neu-Ulrichstein liegt etwa 335 m über NN im Naturraum „Nördliches Vogelsberg-Vorland“ am nordwestlichen Rand des 2500 km<sup>2</sup> großen geschlossenen Basaltgebietes des Vogelsbergs.

Anhand von geologischen Karten und des Bodenprofils lässt sich die Geschichte der Landschaft und des Bodens wie folgt skizzieren:

- Basaltvulkanismus im Tertiär, im mittleren Miozän, etwa vor 20 bis 10 Mio. Jahren
- anschließend intensive chemische Verwitterung von Basalt und Basalttuff unter tropisch-subtropischen Bedingungen (Saprolithisierung des Basalts)
- im Pleistozän (Eiszeitalter, Beginn etwa vor 2,6 Mio. Jahren) intensive Erosion, physikalische Verwitterung, Ablagerung von Löss (Staub) durch westliche Winde im Periglazialgebiet (Tundralandschaft) in Leelagen
- im Holozän (seit etwa 12 Tausend Jahren) Bodenentwicklung unter Laubwald: vorwiegend Braunerden und Parabraunerden
- seit dem Neolithikum Ackerbau und Bodenerosion, auch Ablagerung von Kolluvium (angeschwemmtes Bodenmaterial) unterhalb von Hängen sowie von Auenlehm

Bodentyp: Kolluvisol mit folgendem Aufbau des Bodenprofils:

- Ah-Horizont: humoser Oberboden aus kolluvialem Lösslehm, Bodenart: Ut4
- M-Horizont: humushaltiger Unterboden aus kolluvialem Lösslehm, Bodenart: Ut4
- II Bt-Horizont: autochthoner Lösslehm mit Toneinlagerung, Bodenart Tu3 (im Holozän entstand hier eine Parabraunerde aus Löss, die seit dem Neolithikum teilweise erodiert wurde; nur ein Rest vom Bt blieb erhalten, bevor Kolluvium zur Ablagerung kam)
- Go-Horizont (S-Horizont?) in größerer Tiefe

Standortseigenschaften des Bodens:

- günstiges Bodengefüge mit hohem Anteil an Mittelporen und biogenen Makroporen
- sehr große Durchwurzelungstiefe (weit über 120 cm)
- nFK im Wurzelraum sehr hoch (weit über 240 mm)
- Grundwasser- bzw. Stunäseeinfluss sehr gering, für die Pflanzen kaum von Belang
- ein vielseitig nutzbarer Boden und sehr wertvoller potenzieller Ackerstandort

Einstufung und Bewertung des Bodens durch die Finanzverwaltung / Bodenschätzung:

- als Acker bewertet: L 4 LÖ 66/62 (verhaltene Bewertung wegen des kühlen Klimas)
- als Grünland bewertet: L II b 2 56/54
- in der Umgebung vorkommende weitere Bodenklassen mit Bodenzahlen zwischen 64 und 36: L 5 LÖ, L 6 LÖ, L 5 LÖV, L 5 V, L 6 V, sL 6 V, L 6 AI

Potenziell natürliche Vegetation: Hainsimsen-Buchenwald (Lösslehme versauern stärker als Basaltverwitterungsböden, allerdings weniger stark als quarzreiche Buntsandsteinböden).

Aktuelle Waldgesellschaften sowie besondere Ersatzgesellschaften auf Basaltböden im Vogelsberg bei unterschiedlichem Skelettanteil und in unterschiedlichen Höhenlagen:

- Waldmeister-Buchenwald sowie Waldgersten-Buchenwald
- Halbtrockenrasen und Borstgrasrasen bei extensiver Beweidung.



### **FS T5 - Bestimmung der Bodenart mittels Fingerprobe und mögliche Fehlerquellen bei der Probenahme**

*Felde Vincent<sup>1</sup>, Harrach Tamas<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Institut für Bodenkunde und Bodenerhaltung Justus-Liebig-Universität Gießen*

*Vincent.Felde@umwelt.uni-giessen.de*

An dieser Station soll auf wichtige Aspekte der Probenahme von gestörten Bodenproben hingewiesen, sowie für mögliche Fehlerquellen sensibilisiert werden. So hat z. B. die Auswahl der Beprobungslinie auf einer Teilfläche, der Beprobungstiefe oder des genauen Punktes der Bohrung großen Einfluss auf die Repräsentativität der Beprobung. Darüber hinaus wird der Einfluss der Lagerung und des Gefüges sowie des Aggregierungsgrades auf Verlagerungsprozesse diskutiert werden.

Die Bodenart ist ein Ausdruck für die Korngrößenverteilung (Textur) des Bodens. Sie hat einen enormen Einfluss auf die spezifische (innere) Oberfläche des Bodens und damit auf wichtige Bodeneigenschaften wie Luft- und Wasserhaushalt und damit auch die Bodentemperatur, welche wiederum die Geschwindigkeit von Ab- und Umbauprozessen im Boden beeinflusst. Über die Körnung und die Lagerungseigenschaften wird aber nicht nur der Luft- und Wasserhaushalt gesteuert (und über die An- oder Abwesenheit von Wasser z. B. auch das RedOx-Potenzial) sondern auch ökotoxikologisch relevante Kenngrößen wie die Kationenaustauschkapazität.

Die Kapazität des „Dreiphasensystems Boden“ als Filter, Puffer und Transformator hängt also in starkem Maße von der Textur ab. An dieser Station wird daher die Möglichkeit geboten, die Texturbestimmung mittels Fingerprobe zu üben.

### **FS T6 - Terrestrische Modell-Ökosysteme (TME): Ein Higher-Tier Testsystem für den Lebensraum Boden**

*Hammers-Wirtz<sup>1</sup> Monika, Johanna Oellers, Andreas Toschki*

*<sup>1</sup>gaiac - Forschungsinstitut für Ökosystemanalyse und -bewertung, Aachen*

*hammers-wirtz@gaiac.rwth-aachen.de*

Im Rahmen der Risikobewertung von Pestiziden gewinnt die Einbindung von strukturellen Endpunkten für die Bodenlebensgemeinschaft zunehmend an Bedeutung. TME und andere Halbfreilandsysteme wurden in diesem Zusammenhang als praktikable Lösungsansätze für eine Verfeinerung im Risk Assessment vorgeschlagen (OEPP/EPPO, 2003, Van der Linden et al., 2006, Schäffer et al., 2010). In Zusammenarbeit mit dem Institut für Umweltforschung der RWTH Aachen und Bayer CropScience AG wurde ein Testsystem mit gestochenen Bodenkernen unter Freilandbedingungen, sog. Freiland-TME, entwickelt, das es erlaubt, die Stärke des Einflusses von Pestiziden auf die Bodenlebensgemeinschaften zeitlich und räumlich differenziert zu messen. Unser Forschungsinstitut gaiac verwendet dazu im Freiland gestochene Bodenkerne, die in eine Versuchsanlage überführt werden und über einen Zeitraum von einem Jahr untersucht werden. Diese Bodenkerne stammen von einer hinsichtlich Pestiziden unbehandelten Wiese und beinhalten eine natürlich zusammengesetzte Bodenlebensgemeinschaft. In den TME werden i.d.R. die natürlicher Weise im Boden vorkommenden abundanten taxonomischen Gruppen der Mesofauna Collembola, Oribatida, Enchytraeidae und Nematoda untersucht. Die Individuen können durch die Entnahme von Subsamples in den TME zu unterschiedlichen Zeitpunkten erfasst und ausgewertet werden. Das Versuchsdesign ist für statistische Belange optimiert, so dass zahlreiche Endpunkte von der einzelnen Art (Populationsebene) bis hin zu Gemeinschaftsanalysen (PRC, Diversity, Similarity) mit ausreichender statistischer Aussagekraft abgebildet werden können.

Die Demonstration wird Ihnen einen Einblick in die Higher-Tier Systeme der TME bieten. Die verwendeten TME Bodenkerne, der Aufbau der Versuchsanlage und das Versuchsdesign werden vorgestellt. Die Vorgehensweise vom Stechen der Bodenkerne bis hin zur Methode des Samplings für die verschiedenen Organismengruppen sowie der Austreibung der Organismen wird vorgestellt. Zudem wird es die Möglichkeit geben, die Tiere exemplarisch live unter dem Binokular zu betrachten.

### **FS T7 - Elektroantennografiemessungen im Feld In field electroantennographic measurements**

*Schott Matthias*

*Justus Liebig Universität Gießen*

*matthias.schott@agrar.uni-giessen.de*

Die am meisten etablierte Methode, um die Duftstoff Aufnahme von Insekten zu messen, ist die Elektroantennografie (EAG). Hierbei wird eine Insektenantenne an zwei Elektroden angeschlossen und elektrischen Potentiale der Nerven der Antenne für mehrere Stunden gemessen. Die Summe aller Depolarisations-Ereignisse auf der Oberfläche der Dendriten erzeugt eine Spannungsänderung im Nanovolt-Bereich. Über ein Filtersystem und einen präzisen Messverstärker können diese Änderungen aufgezeichnet werden. Zum einen können die Messergebnisse genutzt werden, um zu überprüfen, ob gewisse Substanzen von den Insekten wahrgenommen werden. Zudem können die Antennenmessungen auch als Detektor für Substanzen unterhalb des Detektionslimits von hoch sensiblen GCMS-Geräten genutzt werden. Die Reaktionen der Antennen sind dosisabhängig und können genauso wie ein elektronischer Detektor zur verlässlichen Quantifizierung von Substanzen genutzt werden. In dieser Feldvorführung werden EAG-Messungen gezeigt und wie diese im Feld eingesetzt werden können.

### **FS T8 - „Higher Tier“ Labortestsysteme zur Expositionsabschätzung umweltrelevanter Chemikalien**

*Gourlay Victor<sup>1</sup>, Christian Staffa, Gunnar Fent*

*<sup>1</sup>RLP AgroScience, Institut für Agrarökologie, Abteilung Umweltchemie*

*victor.gourlay@agrosience.rlp.de*

Neben ökotoxikologisch relevanten Endpunkten wie NOEC oder LD50 ist die Vorhersage realitätsnaher Konzentrationen an Umweltchemikalien (z.B. Pflanzenschutzmittel-PSM) in den verschiedenen Umweltkompartimenten die Grundlage zur Risikobeurteilung und Zulassung von PSM. Freilandversuche und Monitoringprogramme erlauben einerseits eine erste Abschätzung der zu erwartenden Exposition, andererseits sind systematische Untersuchungen einzelner Einflussfaktoren aufgrund der variablen Umweltbedingungen nur begrenzt möglich. Laborversuche unter standardisierten Versuchsbedingungen erlauben dagegen die gezielte Variation einzelner Versuchsparameter, die Ergebnisse aber sind nur bedingt auf die Freilandsituation übertragbar.

Ein Schwerpunkt der Abteilung Umweltchemie der RLP AgroScience ist die Entwicklung und Anwendung von „Higher Tier Testsystemen“ als Kompromiss zwischen möglichst realitätsnaher Prozessbeschreibung und den Vorteilen reproduzierbarer Laborversuche. Im Rahmen der praktischen Demonstrationen werden Aufbau und Funktionsweise von 3 ausgewählten Testsystemen vorgestellt und exemplarisch Ergebnisse in Form von Postern präsentiert. Im Einzelnen werden folgende Themenkomplexe durch die Versuchsanordnungen abgedeckt:

Mikrolysimeter zur Bestimmung effektiver Sorptionsparameter

Testsysteme zur Bestimmung von Pflanzenaufnahmefaktoren

Verflüchtigungskammer zur Bestimmung verflüchtigungsbedingter aquatischer Deposition

Bei allen vorgestellten Testsystemen können <sup>14</sup>C-markierte Substanzen eingesetzt werden, so dass alle analytischen Vorteile der Radio-Tracer-Technik genutzt werden können.

### FS T9 - Higher tier field studies on mammals

*Wolf Christian<sup>1</sup>, Jörg Hahne, Olaf Fülling*

*<sup>1</sup>tier3 solutions gmbh*

*christian.wolf@tier3.de*

Environmental risk assessment in the course of registration processes for chemical products may require realistic field data to refine standard laboratory tests. Field studies may be conducted as generic studies to obtain spatial and behavioural data or as application tests to monitor eco-toxicological effects of a certain test substance. The tier3 solutions GmbH has a long experience and high expertise in studying wild, free ranging mammals. We conduct field studies custom designed to meet the needs of our clients and the regulatory authorities involved. To do so we use a variety of ecological field techniques.

Live trapping is a basic method in small mammal ecology. We use multi-capture live traps, which are usually set in a trapping grid. Captured animals are determined for their species, gender, weight and reproductive status. Among the different marking techniques for mammals, the injection of a passive integrated transponder (PIT) is the most advanced. The unique code of a PIT allows a reliable, individual and lifelong identification of an animal. After marking with a PIT the animals are released with a good chance of a later recapture, known as the capture-mark-recapture technique (CMR).

Radio tracking will increase the spatial and temporal resolution of habitat analyses as trapping grids and CMR allow only a rough estimation of habitat use. However, tracking individuals for 24 hours per day is labour intensive whereas traps may catch a fairly high number of individuals (depending on the population density). Therefore, a combination of both methods gives the best results. The field crew of tier3 solutions GmbH is experienced in trapping and radio tracking various rodents as well as insectivorous mammals.

Thermographic cameras are useful tools to observe crepuscular and nocturnal mammals during the night. These cameras visualise the thermal radiation of warm blooded animals, allowing species identification and behavioural observations without the necessity of trapping individuals in advance.

The dietary composition of focal species and its possible contamination by test substances can be taken from faeces samplings and a subsequent content analysis. Carcass samplings and their laboratory analysis give additional information on possible eco-toxicological effects. Sampling, laboratory analyses, thermal scans, CMR and radio tracking might be combined for complex study goals.

The methods and tools employed by tier3 solutions GmbH will be described on our posters and demonstrated during the field session.

### **FS T10 - Neuartiges Prüfsystem zur Bewertung der Auswirkung von Tierarzneimitteln auf Dung- und Bodenorganismen**

*Römbke Jörg<sup>1</sup>, Adam Scheffczyk<sup>1</sup>, Anja Coors<sup>1</sup>, Marlene Ebke<sup>2</sup> Bernhard Förster<sup>1</sup>, Rolf-Alexander Düring<sup>3</sup>, Anastasia Kulenko<sup>3</sup>, Manuel Wohde<sup>3</sup>*

*<sup>1</sup>ECT Oekotoxikologie GmbH, Flörsheim*

*<sup>2</sup>Mesocosm GmbH, Homburg (Saar)*

*<sup>3</sup>Universität Gießen, Institut für Bodenkunde und Bodenerhaltung*

*j-roembke@ect.de*

Für die Registrierung bzw. Zulassung von Tierarzneimitteln (TAM) wird vom Gesetzgeber auf europäischer Ebene eine Umweltrisikobewertung gefordert. In Abhängigkeit von den Ergebnissen zunächst durchzuführender Laborstudien können higher-tier Studien im Freiland gefordert werden, um ein in Laborstudien angezeigtes Risiko unter realistischen Freilandbedingungen zu verifizieren. Tierarzneimittel gelangen oftmals über den Dung behandelter Tiere in die Umwelt. Im Freiland besteht daher ein Risiko insbesondere für Organismen, die die wichtige Rolle des Dungabbaus erfüllen (Dungfliegen und Dungkäfer). Darüber hinaus können nach Einarbeitung belasteten Dungs in den Boden auch Bodeninvertebraten durch diese Substanzen geschädigt werden. Bisher existieren allerdings keine Standard-Methoden für Freilanduntersuchungen mit dem Dung behandelter Schafe.

Daher wird gegenwärtig in einem Kooperationsprojekt im Rahmen des „Zentralen Innovationsprogramm Mittelstand (ZIM)“ am Standort Neu-Ulrichstein ein Freilandversuch durchgeführt, in dem der Einfluss des TAM Ivermectin in Schafdung auf wichtige Dung- und Bodenorganismen untersucht wird. Dazu werden direkt am Standort gehaltene Schafe mit einer praxisüblichen Menge des TAM behandelt. Im Abstand von einigen Tagen nach Applikation gesammelter Dung wurde dann in Form „künstlicher“ Dunghaufen auf einer benachbarten Wiese ausgebracht. Während eines Zeitraums von mehreren Wochen werden dann die Diversität und Abundanz von Dungkäfern und -fliegen sowie Collembolen erfasst. Parallel dazu wird geprüft, ob der Abbau des Dungs unter dem Einfluss des TAM beeinträchtigt wird. Mittels optimierter rückstandsanalytischer Methoden wird zudem die Konzentration von Ivermectin im Dung und Boden bestimmt. Die in dem Projekt geschaffenen wissenschaftlichen Grundlagen sollen für die Entwicklung der Routineanwendung dieser Methodik genutzt werden, die dann – wahrscheinlich nach einer entsprechenden Standardisierung - im Rahmen der Umweltrisikobewertung von TAM sowohl von Pharmaherstellern als auch von Registrierungsbehörden eingesetzt werden kann.

Während der Präsentation dieses Freilandversuchs werden direkt auf der Wiese der Versuchsaufbau sowie die jeweiligen Erfassungsmethoden demonstriert werden. Zudem werden erste Ergebnisse zum Vorkommen der verschiedenen Invertebratengruppen sowie zur Rückstandsanalytik von Ivermectin mittels Postern erläutert werden.